平成 23 年度　修士学位論文

カルコパイライト型半導体
$AgGaTe_2$ 薄膜の作製と光学的評価

指導教員　尾崎　俊二　准教授

群馬大学大学院工学研究科

電気電子工学専攻

小倉　貴之

目次

本論文の構成

本論文は全 6 章からなる。

第 1 章は序論であり、研究の背景および目的について述べた。

第 2 章は研究に用いた装置、測定原理について述べた。本研究で行った測定は、XRD 測定、ラマン分光測定、EPMA 測定、分光エリプソメトリー測定、光吸収測定、光変調光吸収測定である。

第 3 章では、本研究の試料作製法である真空蒸着法について述べた。

第 4 章では、実際に試料を作製した条件およびその構造解析について述べた。

第 5 章では、$AgGaTe_2$ 薄膜の光学特性について述べた。分光エリプソメトリー測定、光吸収測定、光変調光吸収測定による測定結果ならびに解析結果について述べた。

第 6 章では、本研究のまとめを述べ、結論とした。

Appendix：ソースとして用いた $AgGaTe_2$ 結晶の育成について

第 1 章　序論

1.1　研究の背景及び目的

Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ$_2$ 族化合物半導体はカルコパイライト構造を有する半導体である。カルコパイライト構造の結晶構造を Fig. 1-1 (b)に示す。図からわかるようにカルコパイライト型構造は閃亜鉛鉱型構造(Fig. 1-1 (a))を 2 つ重ねたような形をしている。Ⅱ−Ⅳ族、Ⅲ−Ⅴ族半導体から派生したことからわかるように 2 種類の陽イオンを区別しなければ同様の結晶構造となる。2 種類の陽イオンが *c* 軸方向交互に並んでおり、それぞれの陽イオンと陰イオンの原子間距離は異なる。したがって、*c/a* の値は 2 からずれている。また、*c* 軸を回転対称軸とした一軸異方性となり、バンド構造も閃亜鉛鉱型半導体よりも複雑になる。

カルコパイライト構造半導体の応用分野は太陽電池、偏光素子など多彩である。しかし、三元化合物ということで結晶成長が困難であることから、いまだ基礎物性には未知な点が多いのが現状である。我々の研究室ではこれまでの研究により、$AgGaTe_2$ バルク結晶を育成し、直接遷移型の半導体であること、バンドギャップエネルギーが 1.2 eV（300 K）であることを明らかにした [1] 。そこで今回は $AgGaTe_2$ 薄膜の作製を行いその光学特性を明らかにすることを目的とした。

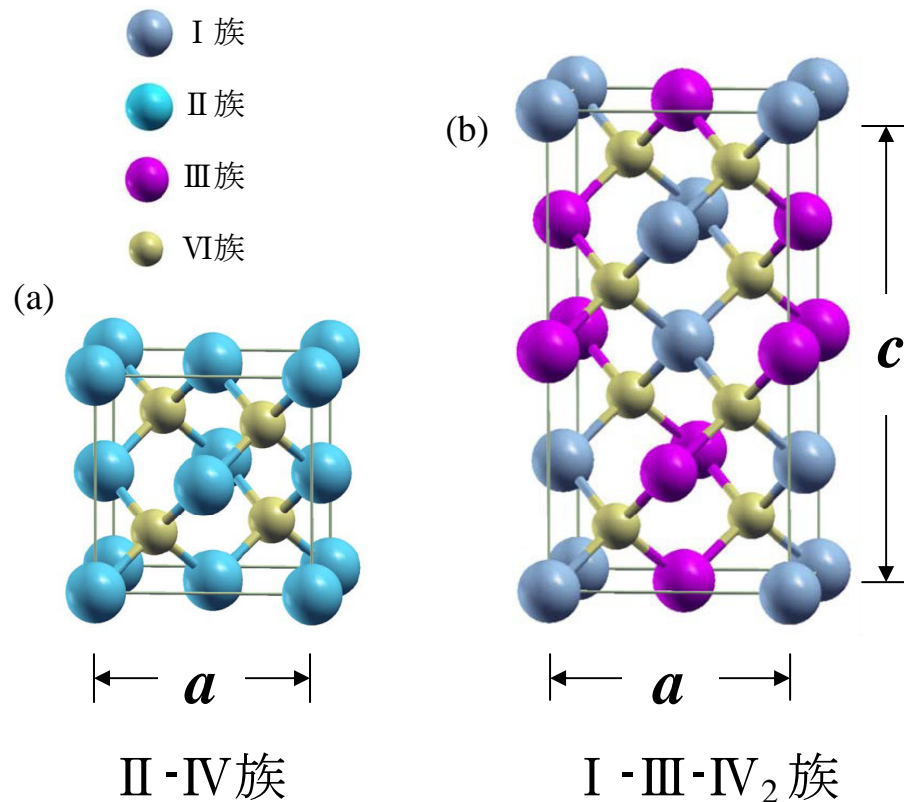



Fig. 1-1 (a) 閃亜鉛鉱型構造と (b) カルコパイライト型構造

第 2 章　実験方法及び解析方法

2.1　分光エリプソメトリー（SE：Spectroscopic Ellipsometry）測定

2.1.1　分光エリプソメトリーについて

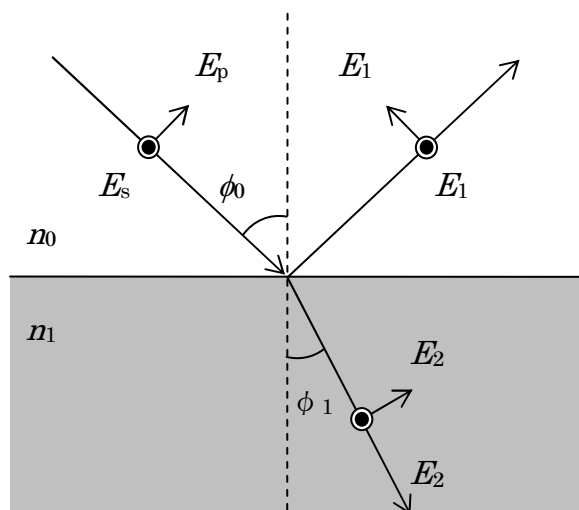
エリプソメトリー（Ellipsometry）は光学測定手法であり、基本的に試料からの反射光を測定している。エリプソメトリーの最大の特徴は、光反射による偏光状態の変化を測定することである。エリプソメトリーの呼び名は、反射光の偏光状態が一般に楕円（elliptical）になることに由来している。エリプソメトリーの測定値は（Δ、Ψ）であり、それぞれは p、s 偏光と呼ばれる偏光状態の位相差Δおよび振幅比Ψを示す。光の波長を変化させて測定を行う分光エリプソメトリー（Spectroscopic Ellipsometry ; SE）では、（Δ、Ψ）に対するスペクトルが測定される。分光エリプソメトリーでは、複素屈折率（N=n+ik）の屈折率 n と消衰係数 k を直接測定することが出来る。さらに、複素誘電率εおよび光の吸収係数αをそれぞれ$\varepsilon = N^2$及び$\alpha = 4\pi k/\lambda$ の関係式から容易に求めることが出来るため、誘電率スペクトルを測定する上で優れた測定方法である。また、表面に敏感かつ非破壊な測定手段であることから、bulk や層構造物質の光学定数測定だけではなく、固体表面の状態変化や被膜物質の膜厚測定にも有用である [2)]。

本節ではエリプソメトリーについての測定原理 [1-7)]、測定法について述べる。

2.1.2　エリプソメトリーの基本原理

エリプソメトリーは入射光が試料表面で反射し、その反射の際に起こる偏光状態の変化を測定する。これにより試料表面の光学定数や物質に付着した薄膜の光学定数ならびに膜厚を決定する方法である。

Fig. 2-1　測定モデル

一般に光（電磁波）がそれぞれ屈折率の異なる媒質 0 から 1 に入射するとき、その物質の境界面において光は Snell の法則に従い反射や屈折が生じる。このときの反射光及び屈折光は、境界面の反射率や吸収係数を反映して減衰や位相変化を受ける。エリプソメトリーは、この反射時に起こる偏光角と位相角の変化から試料（媒質 1）の表面状態の高い感度を持つ。Fig. 2-1 のように入射角をϕ_0、屈折角をϕ_1、また入射光、反射光、屈折光をそれぞれ電界ベクトル E、E_1、E_2 で表す。ここで、媒質 0 及び媒質 1 の複素屈折率をそれぞれ n_0、n_1 とし、各光の入射面に平行な偏光成分（Z-X 成分）を p-成分（入射面成分）、垂直な成分（Y 成分）を s-成分（垂直

成分）で表すと、これらの成分についての反射率と透過率は次のように記述される[3]。

$$n_0 \sin\phi_0 = n_1 \sin\phi_1 \quad \text{(Snell's Law)} \tag{2-1}$$

$$\frac{E_{r\mathrm{p}}}{E_{i\mathrm{p}}} = r_\mathrm{p} = \frac{n_1\cos\phi_0 - n_0\cos\phi_1}{n_1\cos\phi_0 + n_0\cos\phi_1} \tag{2-2a}$$

$$\frac{E_{rs}}{E_{is}} = r_s = \frac{n_0\cos\phi_0 - n_1\cos\phi_1}{n_0\cos\phi_0 + n_1\cos\phi_1} \tag{2-2b}$$

$$\frac{E_{t\mathrm{p}}}{E_{i\mathrm{p}}} = t_\mathrm{p} = \frac{2n_0\cos\phi_0}{n_1\cos\phi_0 + n_0\cos\phi_1} \tag{2-2c}$$

$$\frac{E_{t\mathrm{s}}}{E_{i\mathrm{s}}} = t_\mathrm{s} = \frac{2n_0\cos\phi_0}{n_0\cos\phi_0 + n_1\cos\phi_1} \tag{2-2d}$$

ここで媒質 1 が吸収体の場合、屈折率 n_1 は複素屈折率（$n+ik$）となり、Fresnel 係数も複素数になり、Fresnel の反射係数、透過係数の p-成分（入射面成分)、s-成分（垂直成分）はそれぞれ r_p、r_s、t_p、t_s である。

従って、複素反射率 r は p-成分と、s-成分の振幅比$\rho = r_\mathrm{p}/r_\mathrm{s}$ を位相差$\Delta = \Delta_\mathrm{p} - \Delta_\mathrm{s}$ を用いて表すと、

$$r_\mathrm{p} = R_\mathrm{p}\exp(i\Delta_\mathrm{p}) \tag{2-3a}$$

$$r_\mathrm{s} = R_\mathrm{s}\exp(i\Delta_\mathrm{s}) \tag{2-3b}$$

よって反射率比ρは次式のようになり、

$$\rho \equiv \frac{r_\mathrm{p}}{r_\mathrm{s}} = \left|\frac{R_\mathrm{p}}{R_\mathrm{s}}\right| \cdot e^{i(\Delta_\mathrm{p}-\Delta_\mathrm{s})} = \tan\psi \cdot e^{i\Delta} \tag{2-4}$$

反射光は、偏光角Ψ、位相角Δの変化を受ける。これら 2 つのパラメータによって、最終的に以下の式から試料（媒質 1）の光学定数である複素誘電率($\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$)や複素屈折率($N=n+ik$)を求めることができる[5]。

(2-2a)式と(2-2b)式を(2-3)式に代入し変形すると、

$$\frac{n_1}{n_0} = \sin\phi_0\left[1+\left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \tan^2\phi_0\right]^{1/2} \tag{2-5}$$

さらに変形し、媒質 1 の複素屈折率 n_1 は次のように表される。

$$n_1 = n_0 \tan\phi_0 \left[1 - \frac{4\rho}{(1+\rho)^2} \sin^2\phi_0 \right]^{1/2} \qquad \text{(2-6)}$$

よって試料の複素誘電率を算出すると以下のように書き表せる。

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = n_0{}^2 \sin^2\phi_0 \cdot \left[1 + \frac{\tan^2\phi_0 \left(\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2\Delta \right)}{(1+\sin 2\psi \cos\Delta)^2} \right] \qquad \text{(2-7a)}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = \frac{2n_0{}^2 \sin^2\phi_0 \tan^2\phi_0 \sin 2\psi \cos 2\psi \sin\Delta}{(1+\sin 2\psi \cos\Delta)^2} \qquad \text{(2-7b)}$$

2.1.3　複素誘電率と他の光学定数との関係

複素誘電率を求めることにより、以下の光学定数も求めることが出来る[7)]。

複素屈折率 $(N = n + ik)$

$$n = \left\{ \frac{\left(\varepsilon_1{}^2 + \varepsilon_2{}^2 \right)^{1/2} + \varepsilon_1}{2} \right\}^{1/2} \qquad \text{(2-8)}$$

消衰係数 k

$$k = \left\{ \frac{\left(\varepsilon_1{}^2 + \varepsilon_2{}^2 \right)^{1/2} - \varepsilon_1}{2} \right\}^{1/2} \qquad \text{(2-9)}$$

光吸収係数 α

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \qquad \text{(2-10)}$$

反射率 R

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \qquad \text{(2-11)}$$

2.1.4　実験系

エリプソメトリーの測定は、消光法と光電測光法とに大別される。光電測光法はまた、回転検（偏）光子型と位相変調型に大別される。消去法は測定制度の点で優れているが、測定に時間がかかるという難点がある。このため、分光エリプソメトリーでは光電測光法、中でも回転検（偏）光子型が多く用いられている[3)]。本研究でも、回転検（偏）光子型の分光エリプソメトリー測定装置を用いた。装置の概略図を Fig. 2-2 に示す。また、本研究に使用した SE 装置の仕様を Table 2-1 に示す。

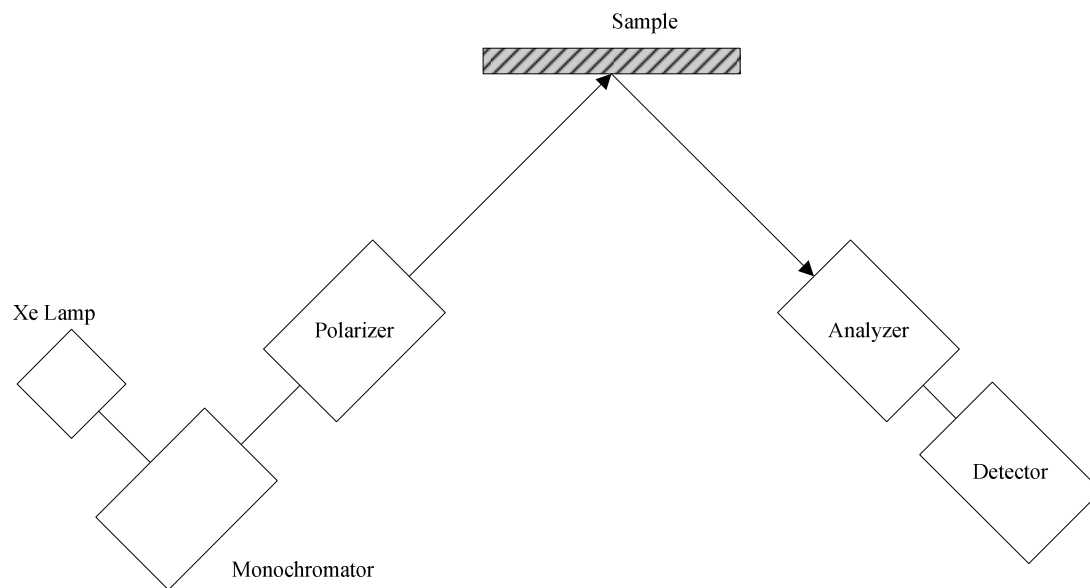



Fig. 2-2 SE 測定装置の概略図

Table 2-1 SE 装置の仕様

使用装置	（株）溝尻光学工業所製 DVA-36VW-A
方式	回転検光子型 波長可変(200-1100 nm) 入射角可変
光源	Xe ランプ
偏光子、検光子	グランテーラプリズム
受光部	光電子増倍管、Si フォトダイオード

2.2　X 線回折測定

2.2.1　測定原理

結晶では原子または原子の集団が周期的に配列し空間格子をつくっている。その間隔は普通Åである。それと波長が同じ程度あるいはそれ以下の X 線が入射すると、結晶格子が回折格子の役目をして、X 線はいろいろな方向へ散乱される。この現象を回折という。

結晶は原子の並んだ面が一定の間隔で重なっているものと見なされ、その間隔を d とする。Fig. 2-3 のように原子面に波長 λ の X 線が原子面と角 θ をなして入射するとする。そのときまず一枚の原子面についてみると、反射角が入射角に等しければ各散乱波の位相はそろっており、波は互いに強めあう(鏡面反射)。次に異なった面により鏡面反射を受けた波の間の干渉を考えてみる。異なった面による散乱波は隣り合う面からの散乱波の光路差 $2d\sin\theta$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しい、つまり $2d\sin\theta=n\lambda$ であれば位相がそろって強めあい回折が起こる。これをブラッグの条件という。θ をブラッグ角、n を反射の次数という。

回折現象の研究には試料の状態（単結晶、多結晶あるいは非晶質）や使用する X 線の性質などによる各種実験法が工夫されている。記録法で分ければ写真法と計数管法がある。本実験で用いたのは計数管法であるディフラクトメーターである。その原理について説明する。粉末状や多結晶のときには結晶粒はあらゆる方向を向いているため、特定の格子面に対して回折条件を満たしている+結晶粒が多数ある。今、面間隔 d の格子面について考えると、入射角と反射角のなす角 θ がブラッグ条件を満足すれば回折線は入射線方向を中心軸として反射角 2θ の円錐にそって出てくる。異なった面間隔の格子面に対してはそれぞれ別の円錐ができる。そこで入射 X 線と垂直に平板状フィルムを置くと写真法であるデバイシュラー法、フィルムの代わりに回転できる計数管を用いたものをディフラクトメーターという。ディフラクトメーターは写真法に比べ回折角、X 線強度を正確に求めることができる。ディフラクトメーターは回折角を正確に測れるゴニオメーター(測角器)、スリット系、計数管とその計数回路、記録計などから構成される [8)]。その光学系を Fig. 2-4 に示す。

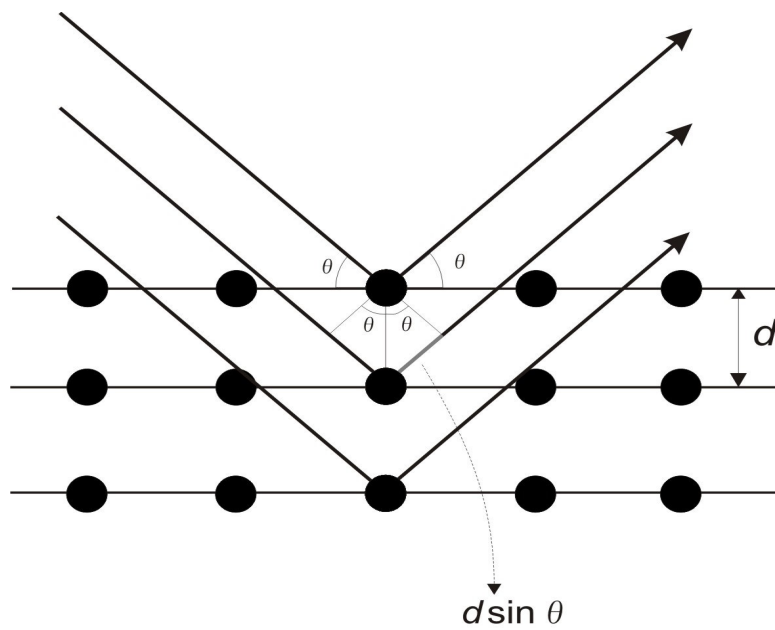



Fig. 2-3 ブラッグ面による X 線の反射

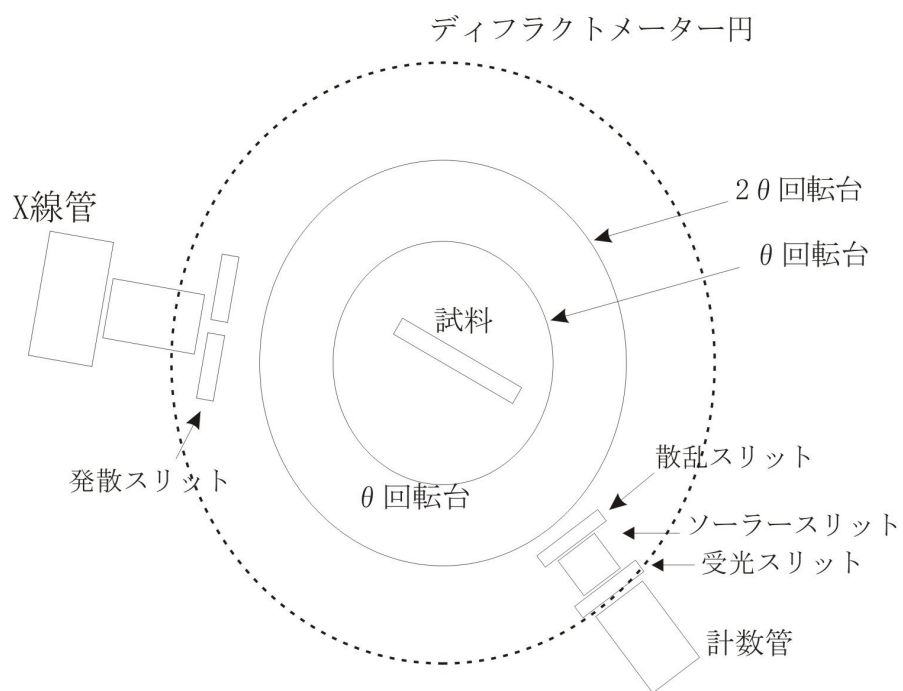



Fig. 2-4 ディフラクトメーター

2.3 ラマン分光法

2.3.1 ラマン効果について

ラマン散乱は物質に特定の波長（振動数）の光を照射すると、照射光とは異なった波長（振動数）を持った光が散乱される現象をいい、その散乱の原因は物質の分子の振動と照射光の相互作用で生じる。初期のころは化学の分野での物質確認や分子構造の研究に使われていたため、ラマン散乱の半導体評価技術としての導入は比較的新しい。特に、光源として各種のレーザー光を絞って半導体の微小領域に照射し、その散乱された光を分光するレーザラマン分光法は面分解能を向上する点で注目されている。半導体材料からラマン散乱された赤外線スペクトルは、人間の指紋と同じように、半導体材料および構造などに固有である。光学系は PL（フォトルミネッセンス）とほとんど同じであるが、ラマン散乱光が非常に弱いために、2~3 個の分光器を使用する点で異なる。半導体材料評価のうち、

A)半導体表面のストレスの測定

B)半導体中のキャリア濃度の評価

C)イオン注入工程を中心とするプロセス評価およびプロセス混入不純物評価。

D）混晶半導体の組成比の非接触評価。

などがラマン分光法の主な運用例である [8)]。

2.3.2 ラマン散乱原理 [9,10)]

以下にラマン散乱の原理について簡単な説明を行う。結晶に単色光を入射させると、散乱光には入射光と波長の異なるものが観測される。散乱にはレイリー散乱、ブリルアン散乱、ラマン散乱などがあるが、その中からラマン散乱光のみを分光して観測するのがラマン分光法である。

量子力学によってラマン散乱を説明する場合は、Fig. 2-5 に示すような分子のエネルギー準位を考える。状態 m(または n)にある分子に光が照射されると、分子は直ちに高いエネルギー状態 e に励起される。励起に続いてフォトンの放出が起こり、分子は状態 n（始状態が n のときは m）に移る。このときの状態 m から状態 n への遷移に対応するラマン散乱光の全強度 I_{mn} は次式で表される。

$$I_{mn} = \frac{128\pi^5}{9C^4}(\nu_i \pm \nu_{mn})^4 I_i \sum_{\rho\alpha} \left| (\alpha_{\rho\sigma})_{mn} \right|^2 \qquad (2\text{-}12)$$

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \frac{1}{h}\sum_e \left[\frac{\langle m|\mu_\sigma|e\rangle\langle e|\mu_\rho|n\rangle}{\nu_{em} - \nu_i + \Gamma_e} + \frac{\langle m|\mu_\rho|e\rangle\langle e|\mu_\sigma|n\rangle}{\nu_{en} + \nu_i + i\Gamma_e} \right] \qquad (2\text{-}13)$$

ここで、I_i は入射励起光（振動数 ν_i）の強度、ν_{mn} はラマンシフト、$\alpha_{\rho\sigma}$ はラマン散乱テンソルの $\rho\sigma$ 成分を表す。e は分子すべての量子力学的固有状態を含み、ν_{em} は m から e への遷移の振動数を表す。$<m|\mu_\sigma|e>$、$<e|\mu_\rho|n>$、…は遷移電気双極子モーメントの成分、μ_ρ は ρ 方向の

電気双極子モーメント演算子を表す。Γ_e は状態 e の減衰定数である。

Fig. 2.5 にラマン分光測定の光学系を示す。励起光源は Ar イオンレーザーの波長 514.5 nm を使用した。試料によって散乱された光に偏光をかけ、分光器（Jobin Yvon 社、T64000 トリプルグレーティングモノクロメータ）により分光を行い、散乱光の波数シフトと強度を測定した。測定はレーザーを 45°で入射させ、大気中、室温にて行った。

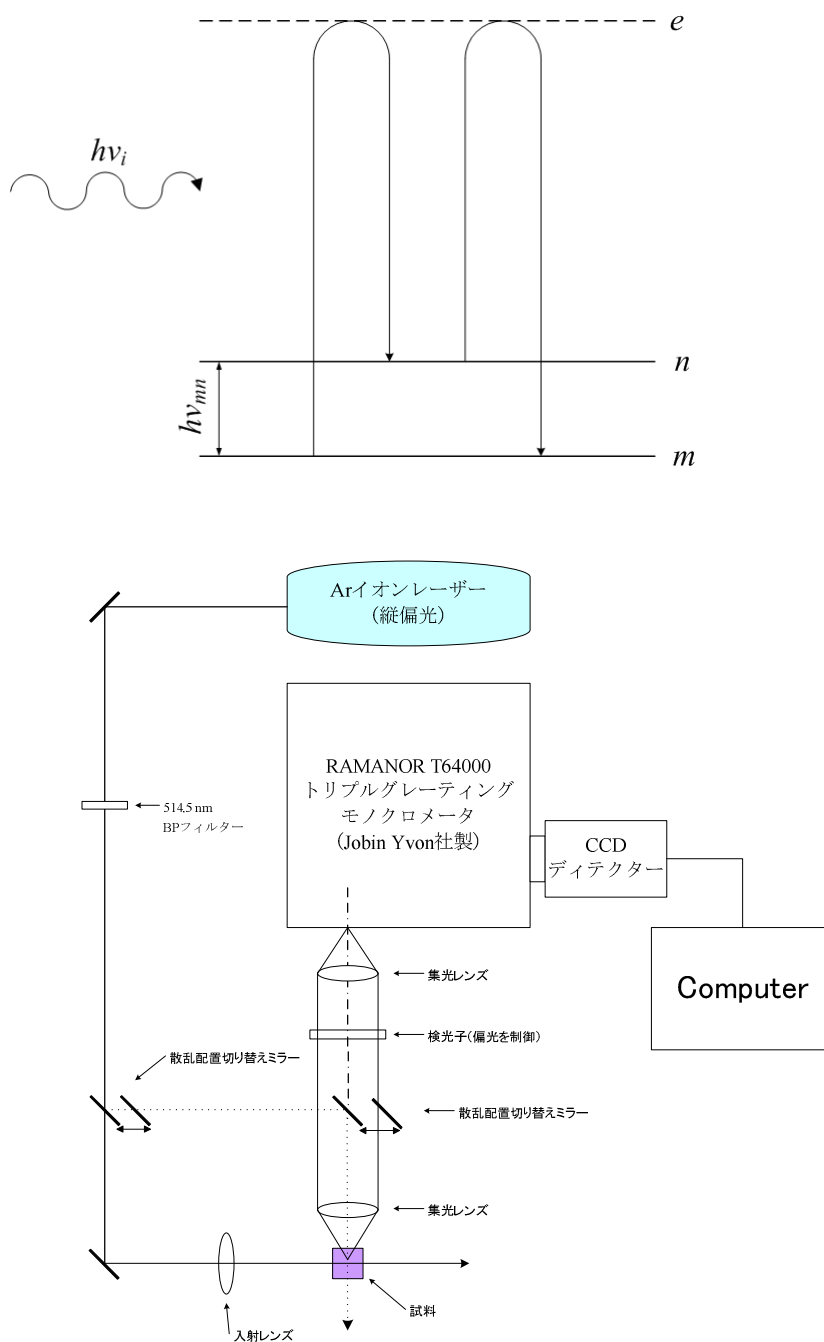



Fig. 2.5 ラマン散乱の機構および光学系

2.5　EPMA（電子プローブマイクロアナライザー）

2.5.1　はじめに

EPMA は Electron Probe X-ray Micro Analyzer の略称であり、X 線マイクロアナライザーも呼ばれている。EPMA は試料の形態観察をはじめ、元素組成分析、相分布解析など豊富な情報が得られる上、多様な試料種に対応できる。

装置は Fig. 2-6 のようになっており、試料表面に細く絞った電子線を照射し、その微小部から発生する X 線信号や電子信号を検出し、元素分析および試料の表面形状の観察を行う分析機器である。X 線を物質に照射すると、一部が吸収されたり、反射されたり、回折されたり種々の現象が起こる。この中で放出される二次 X 線の一種である蛍光 X 線を用いるのが蛍光 X 線分析法である。

入射（一次）X 線により物質内の原子の内殻準位にある電子が叩き出され、それより高いエネルギー準位にあった電子が空いた準位に落ちる時に放出されるのが蛍光 X 線である。検出される蛍光X線の波長を解析することにより存在する元素が分かり（定性）、X 線の強度から元素の含有量が分かる（定量）。分析可能な元素は、B から U だが軽元素よりも重元素の分析を得意とし、X 線入射面から約 100 µm 内部までの情報が得られる。比較的測定が容易なので重元素の定性分析には優れた方法といえる。

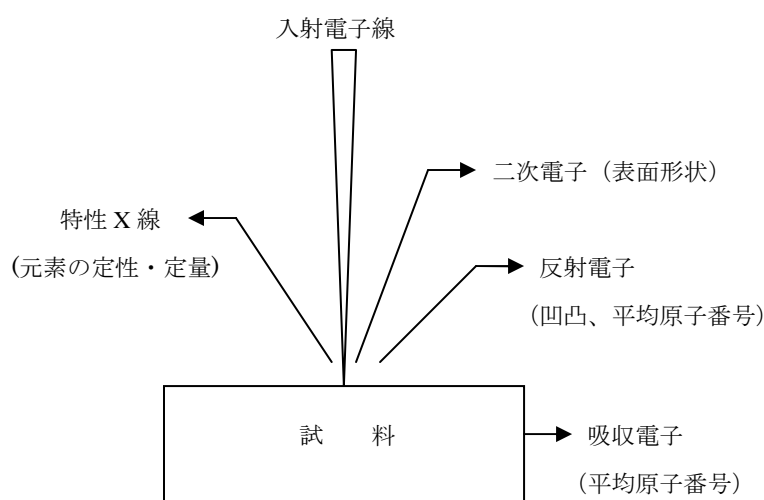



Fig. 2-6 EPMA で得られる情報

2.5.2　測定原理 [12)]

電子線を試料に照射して、発生する特性 X 線を検出して試料を構成している元素とその量を測定する分析する機器を電子プローブ・アナライザー(EPMA: Electron Probe Micro Analyzer)という。特性 X 線発生過程について Fig. 2-7 に示した通りである。(1):入射電子が軌道電子を弾き飛ばす。その結果、空孔ができる。(2):空孔に他の軌道の電子が移る。空位となった軌道が他のエネルギー準位の電子でとらわれる。(3):電子の遷移前後では、エネル

ギーが違うので、その差が特性 X 線となって放出される。EPMA 構成図を Fig. 2.8 に示す。特性 X 線の検出方法には 2 通りあり、エネルギー分散型 X 線分光法(EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)、波長分散型 X 線分光法(WDS : Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy)に分けられる。EDS と WDS に違いは以下のようになっている。

・エネルギー分散型 X 線分光法(EDS)

WDS に比べて波長分解能は劣るが、多数の元素を同時に分析することができ、短時間での定性分析が可能である。また、X 線の検出感度が高いことから SEM 観察程度の比較的少ない電子ビーム電流で分析可能であるため、熱に弱い分析に適している。

試料に電子線を照射すると、照射部位から各種の信号が励起される。この信号全てを半導体検出器で増幅し、エネルギー別に信号を振り分けることで、構成元素の密度が分かる。

検出元素：超軽元素は不得意である。

・波長分散型 X 線分光法(WDS)

EDS よりも X 線の波長分解能が優れており、近接ピークと重なることが少ないため、データの信頼性が高く、一つのチャンネルで 1 元素を測定することから、微量な元素の分析に適している。しかし、測定に必要な電子ビーム電流は EDS より大きな量が必要であるため、電子線照射によるダメージを受けやすい試料の場合には注意が必要である。また、軽元素用として、高感度の結晶がオプションである。

試料に電子線を照射すると、照射部位から各種の信号が励起される。励起された信号の中から任意の設定波長の X 線を分光結晶で選別し、検出器によって計測することで、元素の種類と濃度が分かる。

検出元素：超軽元素から重元素まで可能である。

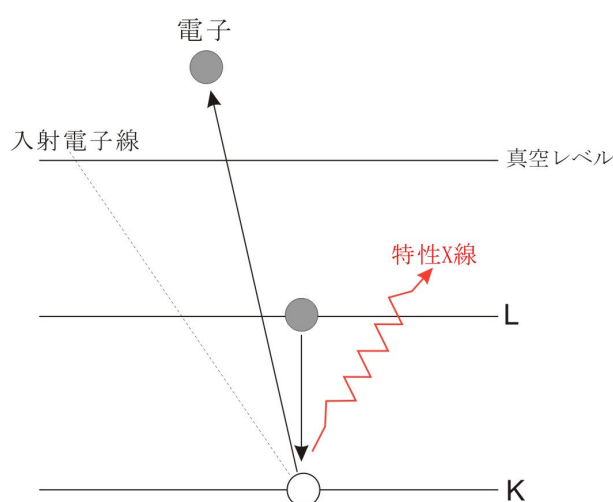



Fig. 2-7　X 線発生過程

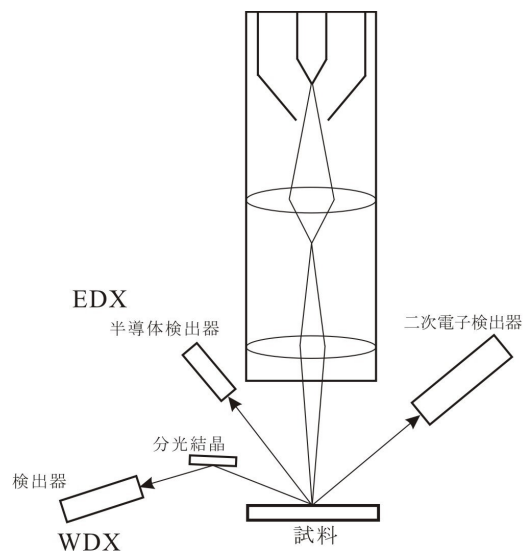



Fig. 2-8　EPMA 構成図

EDX：試料より発生した特性 X 線のエネルギーを直接検出する。

WDX：試料より発生した特性 X 線の波長を分光結晶を経由して検出する。

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置の特徴を以下に示す。

入射：電子線
検出：特性 X 線(表面観察は 2 次電子)
分析面積：数 μ～数 nm
分析深さ：横方向　約 1 μm、深さ方向　約 1 μm(材種による)
得られる情報
　定性分析：B より原子番号の大きな原子
　定量分析：Na より原子番号の大きな原子
　　　（標準試料を用いる定量、ZAF 法での定量（理論計算）など）
その他：点分析、線分析、面における元素分布
深さ方向の分析：不可(試料を切断してその断面を分析することは可能)
試料ダメージ：電子線による熱損傷やカーボンの付着
分析対象：金属、半導体などの固体

2.2　光吸収測定

2.2.1　光吸収係数の測定

ある特定の波長（エネルギー）の光に対して、半導体がどのような吸収係数（absorption coefficient）あるいは反射率（reflectivity）を持つかを測定することは、その半導体を用いた光学系の設計などに基本的データを提供する。一方、光の吸収スペクトルや反射スペクトルには、半導体のエネルギー帯構造が強く反映されており、その測定により、エネルギー帯に対する多くの基本情報を得ることが出来る。新しい半導体材料が製作された場合、最初に、X 線回折などの結晶構造解析を行うとともに、光吸収スペクトルの解析を進めその大まかなエネルギー構造を知ることが重要である。この意味で吸収スペクトルおよび反射スペクトルの測定とその解析は光学特性評価のなかで最も基本的な技術である[12)]。

半導体の光吸収の機構にはいろいろな場合があるが、主な光吸収は価電子帯から伝導帯へ電子を励起するときの基礎吸収である。基礎吸収にはそれが起こり始める限界光子エネルギー、限界光波長があるが、この値を測定することにより、基礎吸収端エネルギーなどを求めることができる[13)]。

光が媒質中を進行したとき、光のエネルギーが吸収されて光の強さが減少していく割合を吸収係数という。物質中のある点における光の強度を I_0 とし、その点から光が距離 x だけ進んだ後の光強度 $I(x)$とすると

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \qquad (2\text{-}14)$$

と書ける。この係数αが吸収係数であり cm^{-1} という単位であらわす。吸収係数は、物性研究の場合、光の波長（エネルギー）の関数として測定され、この吸収係数の波長（エネルギー）依存性を吸収スペクトルと呼ぶ。

光が真空中から物質に入射する場合、光の一部は物質中に侵入するが、残りは物質表面で反射される。反射率 R は、入射光強度 I_i と反射光強度 I_r を用いて単純に

$$R = I_r / I_i \qquad (2\text{-}15)$$

と定義される。

光（電磁波）は、物質の内部、外部を問わず電磁波の Maxwell 方程式により記述される。電場、磁場、電流などの観測にかかる巨視的物理量と、固体の微視的（原子的）性質の橋渡しをするのが“誘電率”と“伝導率”である。半導体の光学特性の把握には、これらの量と、吸収係数、反射率との関連を理解することが重要となる。

磁気的効果を扱わないとすると、Maxwell の方程式は

$$\mathrm{rot}\boldsymbol{E} = -\partial \boldsymbol{B} / \partial t \qquad (2\text{-}16)$$

$$\mathrm{rot}\boldsymbol{H} = J + \partial \boldsymbol{D} / \partial t \qquad (2\text{-}17)$$

$$\mathrm{div}\boldsymbol{B} = 0 \qquad (2\text{-}18)$$

$$\mathrm{div}\boldsymbol{D} = \rho_e \qquad (2\text{-}19)$$

で与えられる。ここで、$\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{D}$, $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{B}$ はそれぞれ、電場、電束密度、磁場、磁束密度で

あり、ρ_e, J は、電荷密度、電流密度を表す。また、オームの法則を仮定すると

$$J = \sigma E \tag{2-20}$$

が成立する。ここで σ は電気伝導度である。式(2-16)-(2-19)から E に関する波動方程式

$$\nabla^2 E - \frac{\kappa_e}{c^2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \mu_0 \sigma \frac{\partial E}{\partial t} = 0 \tag{2-21}$$

が導かれる。ここでκ_εは物質の比誘電率、μ_0は真空の透磁率である。また c は

$$c = \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \quad \varepsilon_0 \text{は真空の誘電率} \tag{2-22}$$

であり、真空中の光速に等しい。吸収係数、反射率に対するエネルギー分散を求めるために波動ベクトル k、振動数ωを持つ電界ベクトル波 E を考える。

$$E = E_0 \exp\{ik \cdot r - \omega t\} \tag{2-23}$$

これを波動方程式(2-23)に入れると、

$$\left| k(\omega) \right| = \frac{\omega}{c}\left(\kappa_e + \frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{2-24}$$

が得られ、ここで複素屈折率 N を

$$N = \left(\kappa_e + \frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{2-25}$$

により導入する。

巨視的な測定により観測される光学的性質は、複素屈折率 N を使って表される。複素誘電率は複素屈折率と同じく扱われる物理量であり

$$\varepsilon \equiv N^2 \tag{2-26}$$

で定義される。

複素屈折率を実数部 n と虚数部 k にわけ、x 方向に伝播する波を考え

$$N = n + ik \tag{2-27}$$

とおくと式(2-23)は

$$E = E_0 \exp\left\{ i\omega \left(\frac{nx}{c} - t \right) \right\} \cdot \exp\left(-\frac{k\omega x}{c} \right) \tag{2-28}$$

と書くことが出来る。これと(2-14)の比較から

$$\alpha = 2k\omega / c \tag{2-29}$$

と吸収係数は k を用いて表すことが出来る。n を屈折率、k を消衰係数と呼ぶ。

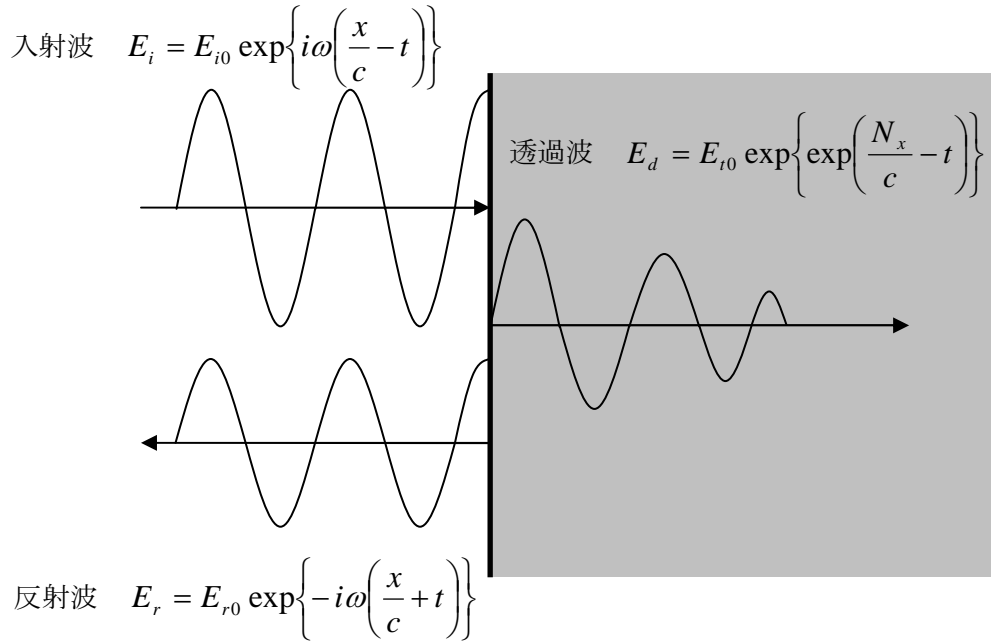



Fig. 2-9　垂直入射光の透過と反射

反射率も n と k を用いて表すことができ、Fig. 2-9 のように x 方向に進む波が x=0 に表面を持ち、x>0 に存在する物質に垂直に入射したとすると、透過波 E_t と反射波 E_r の x=0 における境界条件

$$E_t = E_i + E_r \tag{2-30}$$

$$\frac{dE_t}{dx} = \frac{dE_i}{dx} + \frac{dE_r}{dx} \tag{2-31}$$

より

$$\frac{E_r}{E_i} = \frac{1-N}{1+N} = \frac{n-1+ik}{n+1+ik} \tag{2-32}$$

を得ることが出来る。光強度は電場振動の二乗であるから、反射率 R は

$$R = \left|\frac{1-N}{1+N}\right|^2 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \tag{2-33}$$

と複素屈折率を用いて書くことが出来る。

半導体の吸収係数を求める最も一般的な方法は、薄膜または非常に薄くした材料を透過する光の強さ、表面で反射する光の強さを直接測定する方法である。吸収係数α、厚さ d を持つ平行板結晶に光が垂直入射した場合の透過率 T_m、反射率 R_m は、干渉を無視して

$$T_m = \frac{(1-R)^2\exp(-\alpha d)}{1-R^2\exp(-2\alpha d)} \tag{2-34}$$

$$R_m = R\{1 + T_m \exp(-\alpha d)\} \tag{2-35}$$

で与えられる。ここで R は式(2-33)で与えられる半無限の厚さを持つ試料の反射率である。

測定した透過率 T_m、反射率 R_m から吸収係数を求めるには、式(2-34), (2-35)を用いて計算式で逆算する方法がとられているが、R が反射率測定などにより求められている場合には式(2-34)より解析的に容易に求めることが出来る。

価電子帯の最大と伝導帯の最小の間の基礎吸収端の強度は価電子帯の最大及び伝導帯の最小がブリアンゾーンの同じ点で生じるかどうかにより、同じ波数ベクトルのバンド間遷移は直接と名づけられており、基礎吸収端が直接遷移であるものは直接吸収端を持つといわれる。そうでない場合吸収端は間接的と言われる。

2.2.2 実験系

光吸収測定（温度依存特性）に用いた実験系の概略図を Fig. 2-10 に示す。光源にハロゲンランプを用いた。試料を透過した光は分光器を通して Ge フォトダイオード（HAMAMATSU：B6175-05）で受光した。試料はクライオスタットにセットし温度を変化させた。

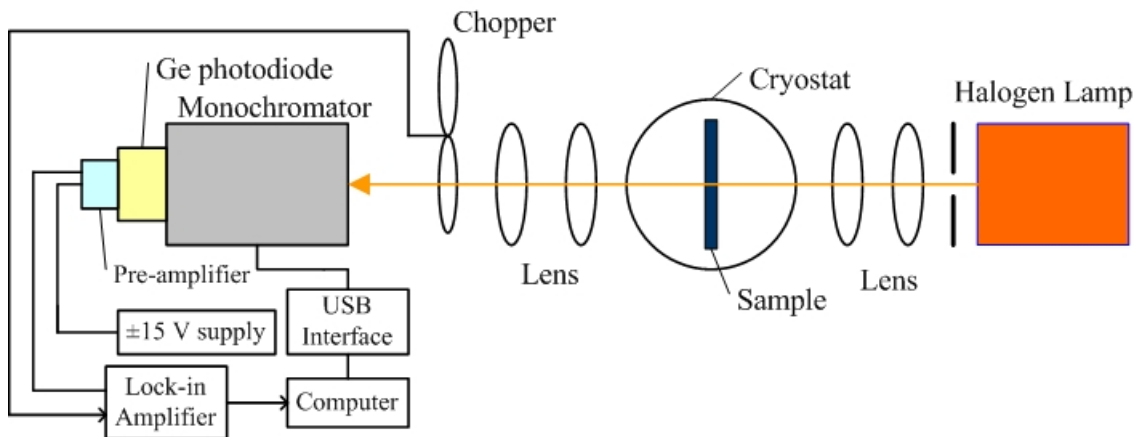



Fig. 2-10 光吸収測定の実験系概略図

2.3　光変調光吸収測定 (PT:Photomodulated Transmittance)[14,15)]

2.3.1　はじめに

光変調光吸収測定は試料にレーザーをパルス照射することで外部から電界を加え、試料の透過スペクトルを測定するものである。試料表面にポテンシャル障壁が存在し、電界の大部分がこの障壁にかかることがこの実験には有効である。電界は十分大きくなるとFrantz-Keldysh 効果が現れ、これが透過スペクトルに変化を与える。

2.3.2　理論

半導体に電場を印加したときに生じる現象には、シュタルク効果、Franz-Keldysh 効果などが主にあげられる[16)]。シュタルク効果は試料に高電界を印加したとき、原子や分子の準位の縮退が解け、分裂する現象である。しかし、結晶に10^7 V/cm もの高電界を実際に印加するのは難しく、吸収係数がステップ関数状になることが予想されている[17), 18)]が、バルク結晶ではまだ観測されていない。これより低い10^5 V/cm 程度の電界を試料に印加した際、吸収係数が低エネルギー側にシフトする現象は、Franz-Keldysh 効果と呼ばれている。これは電場により、電子の波動関数が禁制帯中に染み込みだし、そこに新たな状態密度を形成するためと理解されている[19)]。光吸収係数は良く知られているように次の式で表すことができる[20)]

$$\alpha = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2\omega}\sum_i \left|P_{if}\right|^2 \delta\left(E_f - E_i - \hbar\omega\right) \qquad (2\text{-}36)$$

ここで E_i と E_f はそれぞれ光子エネルギー$\hbar\omega$と相互作用している系の始状態 i と終状態 f のエネルギーである。n は屈折率、$\hbar$ はプランク定数、c は光速、e と m は電子の電荷及び質量を示す。始状態 i から終状態 f へ移る電子の運動量行列要素 P_{if} は、許容遷移の場合、次のように表すことができる[21)]。

$$P_{if} = \Phi(0) C_0 \delta_{ki}\delta_{kf} \qquad (2\text{-}37)$$

ここで C_0 は、バンド端における周期的なブロッホ状態間の運動行列要素を含み、波数 k に依存せず、運動量の次元を有する定数である。デルタ関数は運動量保存を表す。$\Phi(\mathbf{r})$は、2 粒子シュレディンガー方程式の解を表し、$\mathbf{r}$ は電子とホール対の相対座標を示す。電子･ホール対が定電場 F(Z 方向)中に存在する場合、$\Phi(\mathbf{r})$は次の式から得られる。

$$\left[\frac{\hbar}{2\mu}\nabla^2 + |e|FZ + E\right]\Phi(r) = 0 \qquad (2\text{-}38)$$

ここで E は、それぞれのバンド端から測定した電子とホールのエネルギーの和を示す。μ は還元質量と呼ばれ、次の式で定義される。

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_0} + \frac{1}{m_h} \qquad (2\text{-}39)$$

m_0 と m_h は、それぞれ伝導体と価電子帯における電子とホールの有効質量である。式(2-38)ではクーロン相互作用による電子･ホール対の束縛を含み、これは水素原子のシュタルク効果を記述する。ここでは、電子･ホール対間のそのような束縛が存在しないバンド間遷移について考察する。

式(2-38)の厳密解はエアリー関数 A_i を用いて次のように記述される [22]。

$$\Phi(r) = A\frac{e^{i(k_x x + k_y y)}}{2\pi\hbar}A_i(-\xi) \tag{2-40}$$

ここで、ξ は次のように表すことができる。

$$\xi = \left(Z + \frac{\varepsilon}{|e|F}\right)\left(\frac{2\mu F|e|}{\hbar^2}\right)^{1/3} \tag{2-41}$$

$$\varepsilon = E - \left(\frac{\hbar^2}{2m\mu}\right)\left(k_x^2 + k_y^2\right) \tag{2-42}$$

規格化定数 A は次式で与えられる。

$$A = \frac{(2\mu)^{1/3}}{\pi^{1/2}(|e|F)^{1/6}\hbar^{2/3}} \tag{2-43}$$

また、エアリー関数 $A_i(\beta)$は次式で定義されている [23]。

$$A_i(\beta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \cos\left(\frac{1}{3}u^2 + u\beta\right)du \tag{2-44}$$

式(2-40)より

$$\Phi(0) = \frac{1}{2\pi\hbar}\frac{(|e|F)^{1/2}}{\pi^{1/2}\hbar\theta_F}A_i\left(-\frac{\varepsilon}{\hbar\theta_F}\right) \tag{2-45}$$

となることがわかる。ここで、

$$\theta_F^3 = \frac{e^2F^2}{2\mu\hbar} \tag{2-46}$$

である。式(2-36)で、和を積分に、またスピンを考慮して 2 をかける。すると、式(2-36)、(2-37)、(2-45)より、定電場が存在する場合の光吸収係数（許容遷移）は次式で与えられる。

$$\alpha = R\theta_F^{1/2}\int_{(\omega_1-\omega)/\theta_F}^\infty |A_i(t)|^2 dt \tag{2-47}$$

$$R = \frac{2e^2C_0^2}{\hbar\omega cnm^2}\left(\frac{2\mu}{\hbar}\right)^{3/2} \tag{2-48}$$

ここで、$\hbar\omega$はエネルギーギャップ値を示す。エアリー関数は微分方程式

$$\frac{d^2 A_i(t)}{dt^2} = tA_i(t) \tag{2-49}$$

を満たすため、式(2-47)の積分は次のようになる。

$$\int_{\beta}^{\infty} \left| A_i(t) \right|^2 dt = -\beta \left| A_i(\beta) \right|^2 + \left| A_i'(\beta) \right|^2 \tag{2-50}$$

ここで、プライム(´)は変数による積分を示す。したがって、電場が存在する場合の許容遷移における吸収係数は次の式で与えられる [19)]。

$$\alpha(\omega, F) = R\theta_F^{1/2} \left[A_{i^2}'(\eta) - \eta A_i(\eta) \right] \tag{2-51}$$

$$\eta = \frac{\omega_1 - \omega}{\theta_F} \tag{2-52}$$

2.3.3　複素誘電率の電場効果

光吸収係数の電場効果は、D. E. Aspnes によって複素誘電率の電場効果へと拡張された [19)]。吸収係数の変化 $\Delta\alpha(\omega,F) - \alpha(\omega,0)$は、複素誘電率の虚部の変化 $\Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_2(\omega,F) - \varepsilon_2(\omega,0)$として表される。ここで、次式で定義されるエレクトロ・オプティカル関数を導入する。

$$F(\eta) = \frac{N^2}{\pi^2} \left\{ A_i'^2(\eta) - \eta A_i^2(\eta) \right\} - (-\eta)^{-1/2} u(-\eta) \tag{2-53}$$

$$G(\eta) = \frac{N^2}{\pi} \left\{ A_i'(\eta) B_i'(\eta) - \eta A_i(\eta) B_i(\eta) \right\} - \eta^{1/2} u(-\eta) \tag{2-54}$$

N は規格化定数、$B_i(\eta)$は式(2‐47)の発散解である。また、$u(\eta)$はステップ関数を表す。これらの関数を使うと、複素誘電率の電界効果は次のように表すことができる。

$$\Delta\varepsilon(\omega, F) = \frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} \left[G(\eta) + iF(\eta) \right] \tag{2-55}$$

ここで

$$B = n\omega R = \frac{2e^2 C_0^2}{m^2 c\hbar} \left(\frac{8\mu_x \mu_y \mu_z}{\hbar^2} \right)^{1/2} \tag{2-56}$$

である。光変調光吸収測定では電場による透過率の変化$\Delta T/T$を測定する。

$$\frac{\Delta T}{T} = \alpha\Delta\varepsilon_1 + \beta\Delta\varepsilon_2 \tag{2-57}$$

ここでα、βはセラフィン係数とよばれ、以下の係数で表すことができる。

$$\alpha = \frac{2A}{A^2 + B^2} \tag{2-58}$$

$$\beta = \frac{2B}{A^2 + B^2} \tag{2-59}$$

ここで A と B は次のように表すことができる。

$$A = n\left(n^2 - 3k^2 - 1\right) \tag{2-60}$$

$$B = k\left(3n^2 - k^2 - 1\right) \tag{2-61}$$

$$n = \left[\frac{\left(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2\right)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1}{2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2-62}$$

$$k = \left[\frac{\left(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2\right)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1}{2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2-63}$$

このことから　α、βはエリプソメータを使用して測定した複素誘電率から計算して求めることができる。

2.3.4　実験系

光変調光吸収測定（温度依存特性）に用いた実験系の概略図を Fig. 2-11 に示す [11)]。光源にハロゲンランプを用い、アルゴンイオンレーザ（488 nm）または半導体レーザ（533 nm) を用いて電界変調をかけた。試料を透過した光は分光器を通し、Ge フォトダイオードで受光した。測定は液体窒素およびクライオスタットを用いて温度を変化させた。

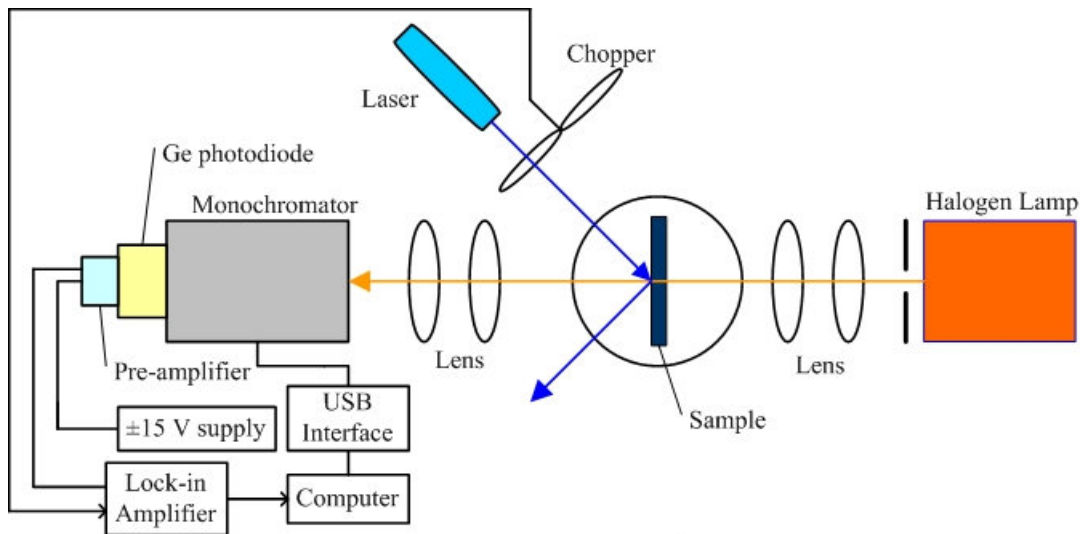



Fig. 2-11　実験系

2.4　臨界点モデル解析

2.4.1　標準臨界点モデル

SCP は M. Cardona 等の提唱するモデルで、このモデルにおいて複素誘電率$\varepsilon(E)$は、以下の式で表される [24]。

$$\varepsilon(E)=\sum_{j=1}^{N}\left[C_j - A_j e^{i\theta_j}\left(E-E_{g,j}+i\Gamma_j\right)^{n_j}\right] \qquad (2\text{-}64)$$

式(2-64)において、各パラメータは以下のようになっている。

A_j：強度パラメータ

θ_j：エキシトン位相角

$E_{g,j}$：臨界点エネルギー

Γ_j：ブロードニングパラメータ

また、指数 n を変化させることにより、臨界点の型は以下のように決まる。

$n=-1/2$ ：1 次元臨界点

$n=0$ ：2 次元臨界点

$n=1/2$ ：3 次元臨界点

$n=-1$ ：離散励起子

ここで、指数 n が 0 のとき、式(2-62)は次のように表せる。

$$\varepsilon(E)=C_j - A_j e^{i\theta_j}\ln\left(E-E_{g,j}+i\Gamma_j\right) \qquad (2\text{-}65)$$

PT(photomodulated transmittance)スペクトルは､誘電率スペクトルの 3 階微分で表せることが知られている。式(2-64)と式(2-65)の 3 階微分形は、それぞれ以下のようになる。

$$\frac{d^3\varepsilon(E)}{dE^3}=\begin{cases} -2A_j e^{i\theta_j}\left(E-E_{g,j}+i\Gamma_j\right)^{-3} & (n=0) \\ -n(n-1)(n-2)A_j e^{i\theta_j}\left(E-E_{g,j}+i\Gamma_j\right)^{n-3} & (n\neq 0) \end{cases} \qquad (2\text{-}66)$$

透過率の変化分($\Delta T/T$)における臨界点は、式(2-66)の実数部

$$\frac{\Delta T}{T}=\mathrm{Re}\left[\sum_{j=1}^{N}A_j e^{i\theta_j}\left(E-E_{g,j}+i\Gamma_j\right)^{-n_j}\right] \qquad (2\text{-}67)$$

で表すことができる [25]。　ここで､A_j は強度パラメータを示す｡また､n=0 は 2 次元臨界点、n=2.5 は 3 次元臨界点、n=2 は離散励起子モデルである。

参考文献

1) 藤原 祐之, 分光エリプソメトリー, 丸善 (2003).

2) 川端 州一, 応用物理　**57**, 1868 (1988).

3) 安達 定雄, 応用物理　**62**, 1197 (1993).

4) 株式会社溝尻光学工業所, 自動エリプソメータ DVA-36VW-A 本体機構部取扱説明書.

5) S. Adachi, *Optical properties of crystalline and amorphous semiconductors, materials and fundamental principles* (Kluwer Academic Publishers, Boston) (1999).

6) R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North Holland, Amsterdam) (1977).

7) H. G. Tompkins, *A User's Guide to ellipsometory* (Academic Press, Boston) (1993).

8) 宇佐美 晶, 100 例にみる半導体評価技術, 工業調査会 (1988)

9) 濱口 宏夫, 平川 暁子, 日本分光学会測定法シリーズ 17,ラマン分光法, 学会出版センター (1988)

10) 尾崎幸洋, 実用分光法シリーズ, ラマン分光法, アイピーシー (1998)

11) 日本表面科学会編, 電子プローブ・マイクロアナライザー, 丸善株式会社 (1998)

12) 河東田 隆, 半導体評価技術, 産業図書 (1991)

13) E. Matatagui, A. G. Thompson, and M. Cardona, Phys. Rev. **176**, 950 (1968).

14) 尾崎 俊二：修士学位論文"分光エリプソメータによる化合物半導体の光学特性解析"(1995).

15) 土屋 知英：修士学位論文"ZnO ナノワイヤーの作製とその光学的評価"(2004).

16) 塩谷 繁雄, 豊沢 豊, 国府田 隆夫, 柊 元宏, 光物性ハンドブック, p.441.

17) J. Callaway, Phys. Rev. **130**, 549 (1963).

18) J. Callaway, Phys. Rev. **134**, A998 (1964).

19) K. Tharmalingam, Phys. Rev. **130**, 2204 (1963).

20) J. Bardeen, F. J. Blatt, and L. H. Hall, *Photoconductivity Conference* (John Wiley Sonc, Inc., New York, 1956), p.146.

21) R. J. Elliott, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).

22) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics* (Pergamon Press Inc., New York, 1959), p.170.

23) D. E. Aspnes, Phys. Rev. **153**, 972 (1967).

24) P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, and M. Cardona, Phys. Rev. B **36**, 4821 (1987).

25) S. Ozaki, T. Tsuchiya, Y. Inokuchi, and S. Adachi, Phys. Stat. Sol. (a) **202**, 1325 (2005).

第 3 章　作製方法

3.1　はじめに

本研究で行った $AgGaTe_2$ 薄膜の作製方法について説明する。薄膜は、PVD（Physical Vapor Deposition:物理気相成長法：スパッタリング、蒸着など）、CVD（Chemical Vapor Deposition: 化学気相成長法）とエピタキシャル成長を利用したエピタキシーなどがある。本研究では真空蒸着法により作製を行った。

3.2　真空蒸着法 [1)]

本研究では $AgGaTe_2$ 薄膜を作製するのに真空蒸着法を用いている。ここではその原理について説明する。

真空蒸着法とは、真空中で物質を加熱し、蒸発あるいは昇華させ、その蒸気を基板など他の物質上に凝縮することを利用して薄膜を作製するものである。特殊な場合を除いて、蒸着膜は一般に数 1～数 10 nm 程度の大きさの非結晶粒、または微結晶を緊密に充填した構造をもつ。蒸着技術は光学及び電子工業部門で最も古くから利用されており、今なおその応用分野が拡大されつつある。

高真空中における蒸気流は蒸発表面から発生し、蒸発物の一部が基板に付着し蒸着される。蒸発効率は蒸発源に対向する基板との配置関係によって決まる。蒸気流の密度分布は、蒸発時のパラメータに依存し、この蒸気流密度分布と蒸着槽内における蒸発源における蒸気流密度が高くなればなるほど、膜の生成速度が速くなる。また、蒸発物は真空中で加熱され、蒸発分子が直接的に飛行するために、10^{-4} Torr(10^{-2} Pa)以下の真空度を必要とし、常にこれ以下に保たなければならない。

薄膜の性質は蒸着材料、蒸着層の厚み、蒸着プロセスのパラメータなどにより左右される。基板における凝固条件、特に表面状態及び温度が、薄膜の組織とその性質に影響を与える。同様に、蒸着前の基板の前処理及び清浄処理も影響する。

蒸着粒子の他に、雰囲気中残留ガスも基板に入射して堆積したり、また凝固する蒸発粒子と反応したりするが、これは蒸着作業に悪影響をおよぼす。したがって、基板に入射する蒸発粒子の数に対し、残留ガス粒子の比は出来るだけ小さく押さえる必要がある。これは、蒸着中の圧力を低くし、または凝固速度を十分早くすることによって避けることができる。一方、特殊な目的としてガス雰囲気による残留粒子の堆積や反応が利用されることもある。この種の用途の場合は、一定のガス成分と雰囲気圧力を保持しなければならない。

真空蒸着法の特徴を以下に示す。

真空蒸着法の利点

- 真空中で行うため、基板の酸化や不純物の混入は比較的押さえられる。
- 蒸着材料は、金属や非金属から幅広く選ぶことができる。
- 膜厚の分布は主として蒸発源と基板との幾何学的配置によって決まり、広範囲にわたって緊密で一様な厚さの膜をつけることができる。
- 基板温度はあまり高くならず、また高くすることは必ずしも必要でない。

真空蒸着法の欠点

- 残留ガス圧力が 10^{-4} Torr(10^{-2} Pa)程度以下の真空装置を必要とする。
- 基板物質のガス放出が必要な真空度を保ち、膜の付着を妨げない程度でなければならない。
- 合金や化合物は組成が変化する可能性がある。
- 小さな曲率を持った表面や、複雑な形状を持った表面に一様な膜をつけることが難しい。

3.2　$AgGaTe_2$ 薄膜の作製方法

$AgGaTe_2$ 薄膜は真空蒸着装置を用いて、真空蒸着法によって製膜した。真空蒸着装置の概略図および真空槽炉内図を Fig. 3-1 に示す。基板をボート内のソースの真上に来るように配置し、なるべく膜が基板上で一定になるようにした。基板はボートと 10 cm 距離をとって設置した。今回使用した蒸着装置は抵抗加熱型のものを使用した。蒸着は真空度が 4.0×10^{-6} Torr 以下まで排気した。ボート内のソースがすべて飛びきるまで加熱し続けた。

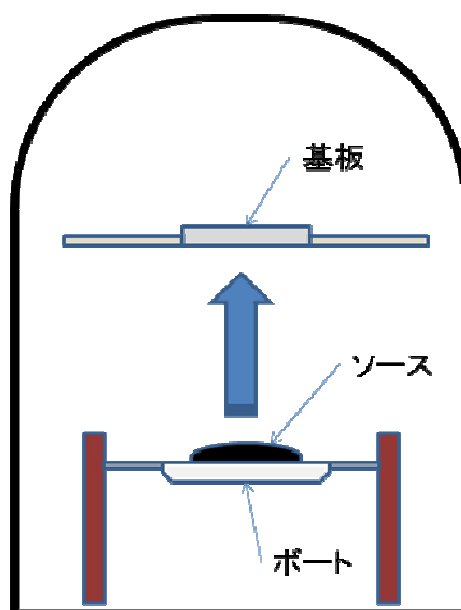



Fig. 3-1 蒸着装置概略図

3.3　ソースの処理

本研究では、ソースとして、$AgGaTe_2$ 粉末、Ag、Ga、Te を用いた。$AgGaTe_2$ 粉末は垂直ブリッジマン法を用いて作製した結晶を粉末にしたものを使用した。また Ag、Ga、Te は有機溶媒にて洗浄し、エッチングを行ったのちソースとして使用した。エッチングは塩酸：エタノール=1：10 の溶液で 30 秒間行った。

3.4　ボートのから焼き

実際にソースをのせて加熱する前に蒸着源のガス出しを行う必要があるため、空焼きした。手順としては、蒸着時と同様にロータリーポンプ及びディフュージョンポンプを使用し、$\sim 4.0\times10^{-6}$ Torr まで排気した。次に、ボートに~ 40 A の電流を流した。電流は出ガスがなくなり、真空度が落ち着くまで約 10 分間流し続けた。

3.5　作製基板の処理

作製基板には、7059 ガラス基板を使用した。基板は、トリクロロエチレン、アセトン、メタノールの順に 10 分間超音波脱脂洗浄を行ったものを使用した。

参考文献

1) ジークフリート・シラー，ウルリッヒ・ハイジッヒ　日本真空技術株式会社　真空蒸着　アグネ (1977)

第 4 章　$AgGaTe_2$ 薄膜の作製

4.1　はじめに

第 3 章の作製方法で示した方法で、ソースとして $AgGaTe_2$ 粉末を使用した製膜方法と、Ag、Ga、Te を別々に蒸着する製膜方法の 2 つで作製を行った。製膜後、アニールを行うことで結晶性の向上を図り、試料の構造解析として、XRD 測定、ラマン測定、EPMA 測定、レーザー顕微鏡による表面観察を行い、分析した。

4.2　作製方法 I

4.2.1　作製条件 I

ソースとして、$AgGaTe_2$ 粉末を用いて蒸着を行った作製条件を Table 4-1 に示す。基板はガラス基板(7059)を使用した。ソース量は 50 mg 使用し、すべて飛びきるまで加熱し続けた。蒸着時間はソースがすべて飛びきるまでの時間である。真空度は 3.7×10^{-6} Torr まで排気した。レーザー顕微鏡を用いて膜厚を測定したところ、1.2 μm であることがわかった。

Table 4-1　作製条件 I

作製基板	ガラス基板（7059）
ソース	$AgGaTe_2$ 粉末
ソース量	50 mg
ボート	タングステンボート
蒸着時間	4 min
蒸着前真空度	3.7×10^{-6} Torr

4.2.2　アニール処理

4.2.3 節の Fig. 4-1 に示すように、製膜した直後の基板の XRD 測定を行ったところ、構造が確認できなかったことから、アモルファス状になっていることがわかった。そこで、小型真空雰囲気炉を用い、アニールを行った。アニール条件を Table 4-2 に示す。アニール温度 300°C で 10 分間行った。高温になったときに酸素との反応を避けるために、ロータリーポンプを用いて、真空引きを行った後、N_2 ガスを送入し置換した。十分に置換するために、この行程を 3 回行った。

Table 4-2 アニール条件

アニール温度	300°C
アニール時間	10 min
雰囲気	N_2
N_2 ガス流量	500 sccm

4.2.3　XRD 測定

Table 4-1 の条件により作製した試料の XRD 測定結果及び $AgGaTe_2$ の PDF データを Fig. 4-1 に示す。蒸着直後の試料には回折ピークが現れていないことから、アモルファス状の膜が作製されていることがわかった。そこで、Table 4-2 の条件でアニールを行った。アニール後の試料では Fig. 4-1 に示すように、ピークが観測された。このことからアニールによって結晶性が向上したことがわかる。アニール後の試料の XRD 測定結果と、PDF データを比較すると、観測された回折ピークはすべて一致していることがわかった。このことから、作製した試料には確かにカルコパイライト構造の $AgGaTe_2$ 薄膜が製膜されていることがわかった。

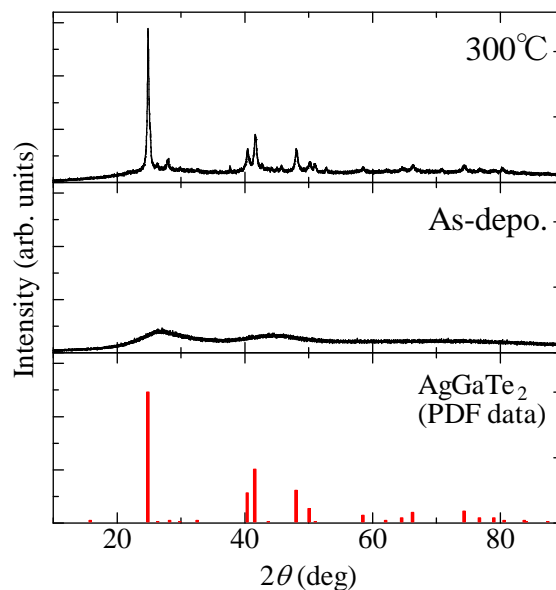



Fig. 4-1 XRD 測定結果

4.2.4　ラマン測定

Fig. 4-2 にアニール後の試料のラマン測定結果を示す。$AgGaTe_2$ の主要ピークは、129 cm^{-1}、142 cm^{-1}、152 cm^{-1} である[1)]。測定結果はほぼ一致していることがわかる。ラマン分光スペクトルは各材料固有であるため、この結果から、$AgGaTe_2$ 薄膜が製膜できていることが確認できた。また、赤線でレーザーのピークを同図にプロットした。比較した結果、測定データにレーザーのピークは現れていないことがわかった。

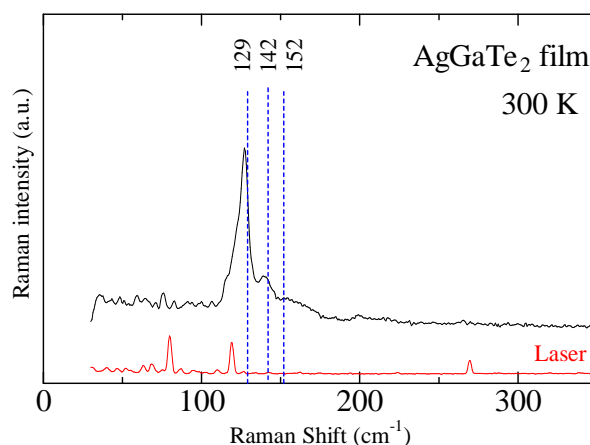



Fig. 4-2　ラマン分光測定結果

4.2.5　電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）

EPMA を用い、薄膜の表面の組成比を測定した結果を、Table 4-3 に示す。測定は異なる 3 点にて行った。測定結果より、試料表面の組成比は 3 箇所とも 0.9：1.0：2.1 となり、わずかに Ag が少なく、Te が多いということがわかった。3 点とも組成比が一致したことおよび、XRD 測定、ラマン分光測定の結果から基板上には均一に $AgGaTe_2$ が製膜できていると考えられる。Table 4-3 にある組成比（mol）は Ga の組成比を 1.0 とした場合である。

Table 4-3 EPMA 測定結果

	Ag (mol (%))	Ga (mol (%))	Te (mol (%))	組成比 (mol)
1 箇所目	23.0	24.8	52.2	0.9：1.0：2.1
2 箇所目	22.8	24.5	52.6	0.9：1.0：2.1
3 箇所目	23.4	24.8	51.8	0.9：1.0：2.1

4.2.6　レーザー顕微鏡観察

Fig. 4-3 にレーザ顕微鏡による表面観察の結果を示す。これは、20×20 倍の画像である
試料表面は画像のようになっており、基板全体に一様に製膜できていることがわかった。

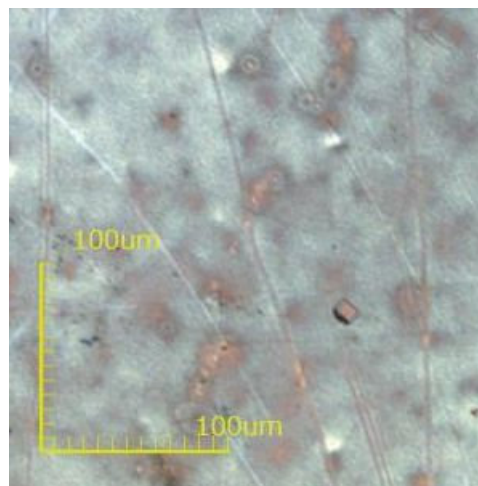



Fig. 4-3　レーザー顕微鏡観察画像

4.3　作製方法Ⅱ

4.3.1　作製条件Ⅱ

ソースとして、Ag、Ga、Te を別々に蒸着し、基板上に 3 層の薄膜を　作製しその後、アニールにより製膜した場合の作製条件を Table 4-4 に示す。基板はガラス基板(7059)を使用した。基板上の 3 層が化学量論的に Ag : Ga : Te=1 : 1 : 2 になるように製膜するために、ソース量を秤量し、合計 200 mg とした。ボートはタングステンボートを使用し、他の元素の混在を防ぐため、元素ごとにボートを用意した。蒸着前の真空度は 4.0×10^{-6} Torr で統一した。3 層の蒸着順番は基板側から Ag→Ga→Te とした。これは、Te を先に蒸着した場合、蒸気圧の関係からか、製膜後に膜が基板からはがれてしまったためである。作製した試料の膜厚を測定したところ、1.2 μm であることがわかった。

Table 4-4 作製条件Ⅱ

作製基板	ガラス基板（7059）
ソース	Ag、Ga、Te
ソース量 （Ag:Ga:Te=1:1:2）	Ag:50 mg Ga:32 mg Te:118 mg 合計 200 mg
ボート	タングステンボート
蒸着前真空度	4.0×10^{-6} Torr
蒸着順	Ag→Ga→Te

4.3.2　アニール条件

4.3.3 節の Fig. 4-4 に示すように作製した試料の XRD 測定の結果、$AgGaTe_2$ の PDF データとは一致せず、Ga_2Te_5、Ag_2Ga の PDF データと一致を示した。そこで、アニール処理を加えることで、再結晶化を促し、$AgGaTe_2$ 薄膜の作製を試みた。Table 4-5 にアニール条件を示す。アニールには小型真空雰囲気炉を用いた。アニール温度は 300°C、400°C、500°C、600°C で行った。酸素との反応を避けるため、炉内をロータリーポンプで真空引きし、その後 N_2 ガスを送入し置換した。十分に置換するため、この作業を 3 回行った。

Table 4-5　アニール条件

アニール温度	300、400、500、600°C
アニール時間	30 min
雰囲気	N_2
N_2 ガス流量	500 sccm

4.3.3　XRD 測定

作製した試料及びアニール後の試料の XRD 測定の結果を Fig. 4-4 に示す。蒸着直後の試料の XRD 測定結果では Ga_2Te_5、Ag_2Ga の回折ピークが観測された。300°C でアニールした試料では、$AgGaTe_2$、Ga_2Te_5 の 2 種類の回折ピークが観測され、混在が確認された。また、400°C 以上でアニールを行った試料においては Ga_2Te_5 に起因する回折ピークは観測されず、$AgGaTe_2$ の PDF データと一致する回折ピークのみが観測された。600°C でアニールを行った試料では、$AgGaTe_2$ の PDF データと一致する回折ピークが観測されたものの、回折強度は小さくなっている。これは、アニール温度が高すぎたため、結晶性が損なわれてしまったのだと考えられる。この結果より、アニール温度は 400°C から 500°C あたりが適切であることがわかった。

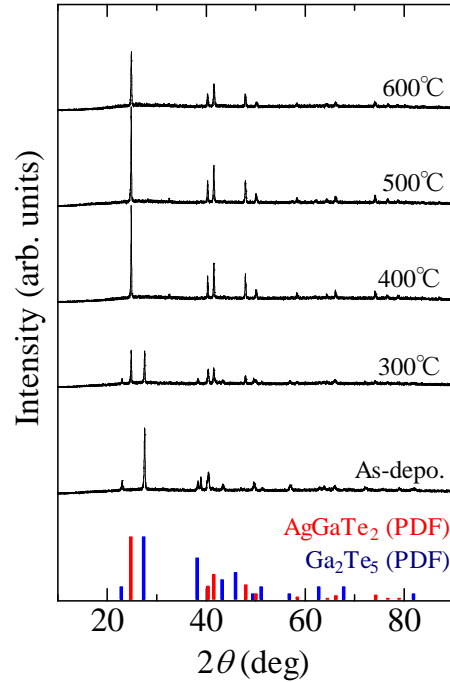



Fig. 4-4 XRD 測定結果

4.3.4　ラマン測定

XRD 測定を行った試料に対して、ラマン測定を行った。その結果を Fig. 4-5 に示す。$AgGaTe_2$ の主要ピークは 129 cm^{-1} である [1)]。測定結果より、蒸着直後の試料及び 300°C でアニールを行った後の試料では、$AgGaTe_2$ の主要ピークはほとんど観測できず、Ga_2Te_5 に起因すると思われるピークが観測された。また、400°C 以上でアニールを行った後の試料では、$AgGaTe_2$ に起因するピークが観測され、XRD 測定同様、400°C 以上で $AgGaTe_2$ 薄膜が製膜されていることが確認できた。600°C でアニールを行った試料のピークは 129 cm^{-1} より 4 cm^{-1} ほどずれており、これは XRD 測定同様、結晶性の劣化が原因ではないかと考えている。

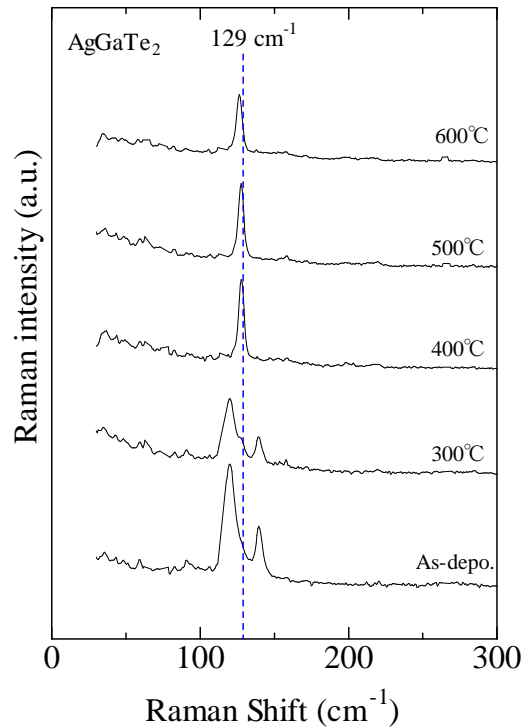



Fig. 4-5 ラマン分光測定結果

4.3.5　電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）

XRD 測定、ラマン測定の結果を踏まえ 400°C、500°C、600°C でアニール後の試料を用い、EPMA を行った。また、レーザー顕微鏡を用いて、試料表面を観察した。これらの結果をまとめたものを Table 4-6~8、Fig. 4-6~8 に示す。

（A）400°C でアニールした試料

400°C でアニール後の試料では、ところどころ 30~100 μm サイズの黒点が確認できた。そこで黒点の部分とそれ以外の部分それぞれ数点において測定を行った。結果は、Table 4-6 に示すように、黒点の部分では測定結果がばらばらになっており、Ag : Ga : Te=1 : 1 : 2 にはなっていないことがわかった。一方、黒点以外の部分では、Ag : Ga : Te=1.0 : 1.0 : 1.9 とわずかに Te が少ないということがわかった。これは、アニール時に最外膜である Te がわずかに蒸発してしまった可能性がある。

Table 4-6　EPMA 分析結果

a）黒点部分の分析結果

	Ag (mol(%))	Ga (mol(%))	Te (mol(%))	組成比 (mol)
1 箇所目	38.6	40.6	20.9	1.0:1.0:0.5
2 箇所目	20.6	66.5	12.9	1.0:3.2:0.6
3 箇所目	25.2	31.4	43.4	1.0:1.3:1.7

b）黒点以外の分析結果

	Ag (mol(%))	Ga (mol(%))	Te (mol(%))	組成比 (mol)
1 箇所目	26.9	25.9	47.2	1.0:1.0:1.9
2 箇所目	25.7	26.0	48.3	1.0:1.0:1.9

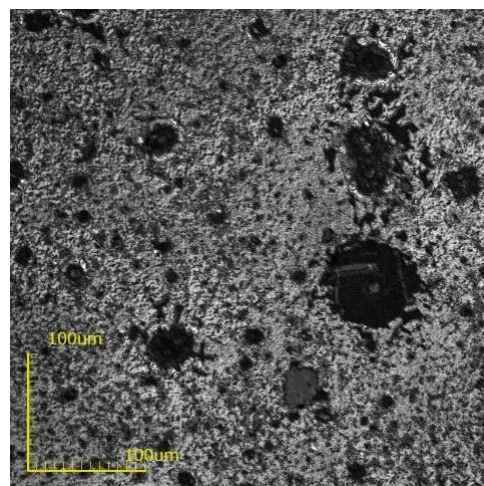



Fig. 4-6 レーザー顕微鏡観察画像 (400°C)

（B）500°C でアニールした試料

500°C でアニール後の試料では、ほぼ一面に一様に製膜されているのがわかる。EPMA の結果でもその結果が現れており、異なる 3 点で測定を行った結果、どの点においても Ag：Ga：Te=1.0：1.0：1.9 に近い値となっていることがわかる。

Table 4-7 EPMA 分析結果

	Ag (mol(%))	Ga (mol(%))	Te (mol(%))	組成比 (mol)
1 箇所目	25.6	25.5	48.9	1.0:1.0:1.9
2 箇所目	25.5	26.1	48.4	1.0:1.0:1.9
3 箇所目	26.8	24.1	49.1	1.0:0.9:1.8

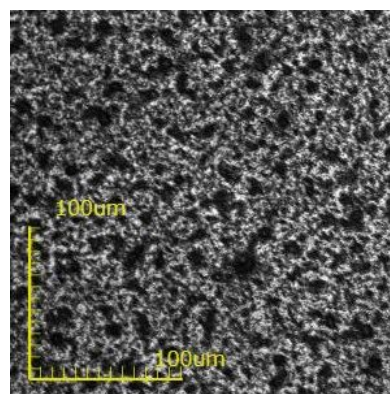



Fig. 4-7 レーザー顕微鏡観察画像（500°C）

（C）600°C でアニールした試料

600°C でアニール後の試料でも、一面に一様に製膜できていることがわかった。しかし、EPMA の解析結果は 3 箇所ともばらばらの結果になった。この結果から、組成比がずれていることが原因で、XRD 測定の回折強度の減少、ラマン測定のピーク位置のずれに影響していると考えられる。

Table 4-8 EPMA 分析結果

	Ag (mol(%))	Ga (mol(%))	Te (mol(%))	組成比 (mol)
1 箇所目	21.4	36.8	41.8	1.0:1.7:2.0
2 箇所目	20.9	39.7	39.4	1.0:1.9:1.9
3 箇所目	16.2	52.4	31.4	1.0:3.2:1.9

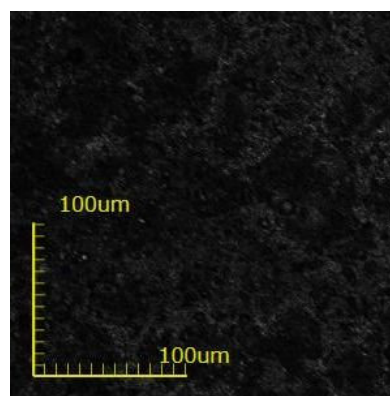



Fig. 4-8 レーザー顕微鏡観察画像（600°C）

参考文献

1) C. Julien, I. Ivanov, and A. Khelfa, J. Mater. Sci. **31**, 3315 (1996).

第 5 章　$AgGaTe_2$ 薄膜の光学的評価

5.1　測定試料 I

5.1.1　測定試料について

ソースとして $AgGaTe_2$ 粉末を用いて蒸着し、その後 300°C でアニールを行った試料を使用し分光エリプソメトリー測定、光吸収測定、光変調光吸収測定を行い、光学的評価を行った。測定試料の詳細を Table 5-1 に示す。

Table 5-1 測定試料 I

作製基板	ガラス基板（7059）
ソース	$AgGaTe_2$ 粉末
アニール温度	300°C
アニール時間	10 min
膜厚	1.2 μm

5.1.2　分光エリプソメトリー測定

エリプソメータの測定条件を Table 5-2 に示す。

Table 5-2 エリプソメータ測定条件

入射角	偏光角	温度	測定範囲
70°	30°	室温	1.2~5.2 eV

SE 測定を行った結果を Fig. 5-1 に示す。比較のために bulk での測定結果を同図に示す[1]。film の測定結果には bulk のようなピークは現れなかった。SE 測定は試料の表面状態に非常に敏感であるが、film 試料では表面は鏡面になっておらず、そのことが原因で、強度が小さくなっていると考えられる。しかし、強度は小さいが、2.3 eV, 3.6 eV, 4.4 eV に構造は見て取れ、その位置は bulk で観測されたピークのエネルギー値と一致している。

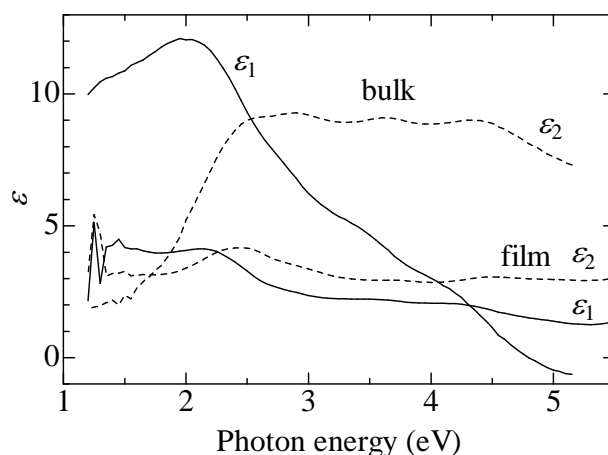



Fig. 5-1 SE 測定結果

分光エリプソメータ測定装置は、試料の表面状態に非常に敏感であり、表面酸化膜やミクロな凹凸によってスペクトルに影響が出る。そのため bulk での測定時は試料の表面処理を行った。

・鏡面研磨

鏡面研磨の手順を以下に示す。

・耐水性サンドペーパーにより粗研磨（600 番→1200 番→1500 番）を行い、表面をフラットにした。

・研磨用パッド上で 0.3 μm、0.05 μm アルミナパウダー（Al_2O_3）にて手研磨（数分）を行った。

・レンズペーパーを用い、表面に付着したアルミナパウダーを除去した。

・研磨作業のための試料を固定するのに用いた樹脂を超音波脱脂洗浄（トリクロロエチレン、アセトン、メタノール）により除去した。

・ケモメカニカルポリッシュ

エッチング液にブロム□メタノール混液を使用し研磨パッド上で試料の研磨を行った。ケモメカニカルポリッシュ後には表面に付着した不純物を除去するため、リンスを行った。

5.1.3　光吸収測定

透過率の測定から式（2-34）を用いて光吸収係数αを求めた。反射率 R は SE 測定の結果より、R = 0.177 とした。また試料の厚さはレーザー顕微鏡観察による膜厚測定の結果 d ~1.2 μm とした。

Fig. 5-2 にα^2 をプロットした結果を示す。プロットした結果、低エネルギー側、高エネルギー側の 2 箇所で直線が引けることがわかった。しかし、そこで、それぞれの直線から 2 つのバンドギャップエネルギーE_{0B}、E_{0A} を求めた。ここで、低エネルギー側は透明領域なので吸収係数αは極めて小さな値を取るはずである。しかし、測定結果では、そのようにはなっておらず、高い吸収係数を維持している。この原因は透明領域において、不透明な部分が存在していることを示している。そこで今回は、α^2=0.3×10^8 (cm^{-1}) をバックグラウンドとして、赤破線と直線の交点からバンドギャップエネルギーを得るこ

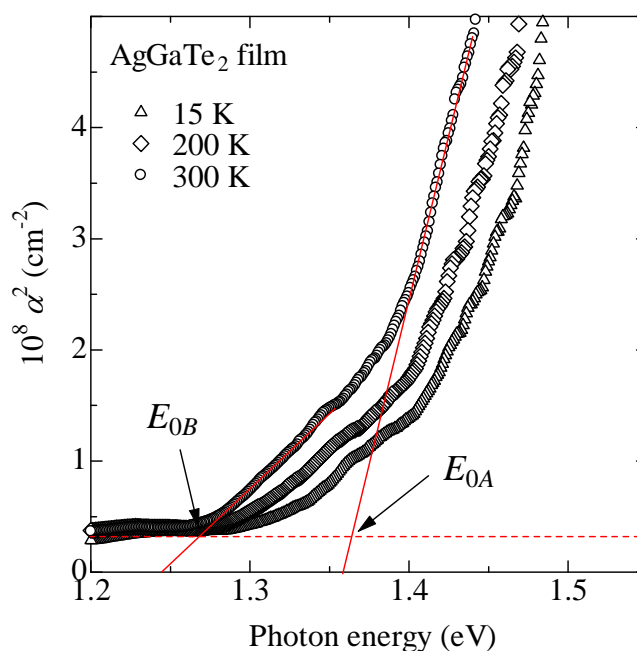



Fig. 5-2 光吸収測定結果

ととした。それぞれ E_{0B}~1.284 eV (15 K)、~1.267 eV (200 K)、~1.244 eV (300 K)、E_{0A}~1.387 eV (15 K)、~1.377 eV (200 K)、~1.354 eV (300 K)であった。このことから、温度が 15 K から上昇するにつれて、E_g は低エネルギー側へシフトしていることがわかる。

Fig. 5-3 に E_{0B}、E_{0A} を温度 T に対してプロットした図を示す。また、比較のために bulk での光吸収測定の結果を同図に示す。このデータは以前われわれの研究室で得られた実験データを用いている。bulk の結果と比較した結果、bulk に比べて~46 meV (15 K) 高エネルギー側に現れていることがわかる。また、bulk に比べ変化量も小さいことが確認できる。$AgInSe_2$ や $AgGaSe_2$ などで観測される E_g の異常な温度特性は観測されなかった [2), 3)]。E_{0A} と E_{0B} において E_g に~ 85 meV の差があることがわかる。E_{0A}、E_{0B} は結晶場分裂エネルギーとスピン軌道相互作用によって分裂した価電子帯からの遷移だと考えられる。[4), 5)] E_{0B} は B からの遷移($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)、$E_{0A}$ は A からの遷移($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$)であると考えられる。

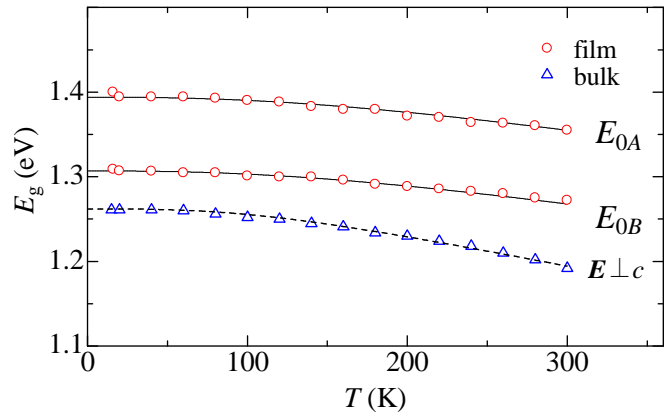
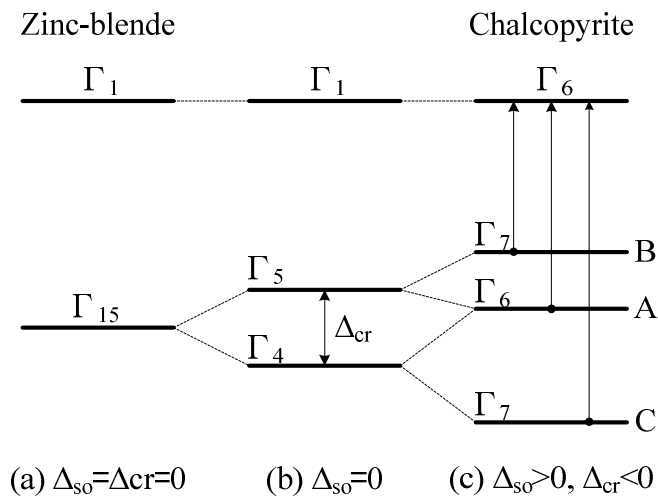



Fig. 5-3 温度依存特性

Fig. 5-4　ジンクブレンド型半導体とカルコパイライト型半導体のブリルアンゾーンの Γ 点におけるバンド構造 [1)]

E_gの温度依存特性は以下の Pässler の式でフィットを行った。

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha_p \Theta_p}{2}\left[\sqrt[p]{1+\left(\frac{2T}{\Theta_p}\right)^p} - 1\right] \qquad (5\text{-}1)$$

ここで、α_pは、温度 T を無限にしたときの傾きの大きさ、Θ_pは平均フォノン温度に近似したものである。Pässler 式による理論フィットの結果は、Fig. 5-3 に実線及び破線で示す。また、理論フィットに用いたパラメータを Table 5-3 に示す。

Table 5-3 Pässler の式による理論フィッティングパラメータ

CP	E_g (0) (eV)	α_p (10^{-4} eV/K)	Θ_p (K)	p
E_{0B}	1.28	4.5	600	2.8
E_{0A}	1.39	5.0	550	4.0
$E \perp c$	1.26	3.8	260	3.0

5.1.4　光変調光吸収測定

Fig. 5-5 に光変調光吸収測定スペクトルを示す。T =20 K において E_{0B}~1.2 eV、E_{0A} ~1.36 eV（15 K）にピークが観測された。これらは光吸収測定のときに観測された E_{0B}、E_{0A} に相当ピークであると考えられる。また、観測されたピークは温度が 20 K から 300 K に上昇するにつれ、低エネルギー側へとシフトしていることがわかる。このシフトをより明確にするために SCP モデルによる解析を行った。解析には式 (2-67) を用い離散励起子モデル（n=2）を考慮しフィッティングを行った。解析結果の例として 15 K のフィッティング結果を示す。実験結果と、解析結果のピークの位置が良く一致していることがわかる。解析結果から、T =15 K におけるバンドギャップエネルギーE_{0A}、E_{0B} はそれぞれ E_{0A}~1.36 eV、E_{0B}~1.19 eV となった。このような解析を 20 K から 300 K のすべてのスペクトルで行った。解析に用いたフィッティングパラメータはこの節の最後に示す。

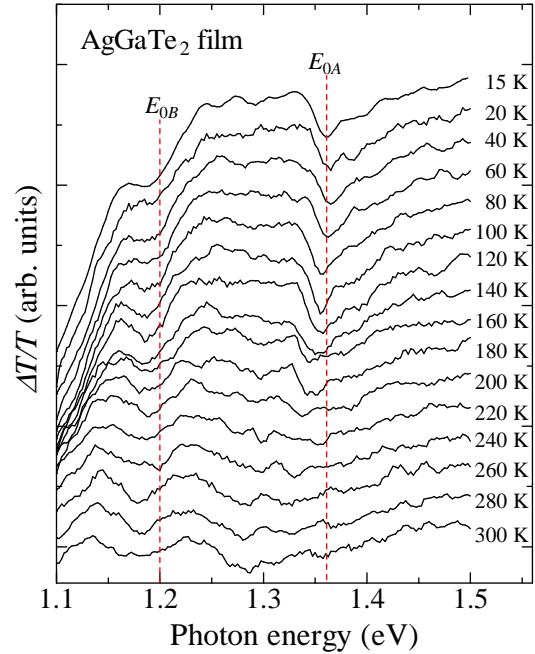



Fig. 5-5 光変調光吸収測定結果

Fig. 5-7 に SCP 解析から得られた E_{0A}、E_{0B} の温度依存特性を示す。また、比較のために bulk での TR 測定の結果を同図に示した。このデータは光吸収測定同様、以前われわれの研究室で得られた測定データである。図より、測定方法は異なっているが、結果はよく一致していることがわかる。測定結果から E_{0A}、E_{0B} のエネルギー差は~170 meV であることが明らかになった。図中の実線及び破線は Pässlar の式によって説明される。理論フィットに用いたパラメータを Table 5-5 に示す。

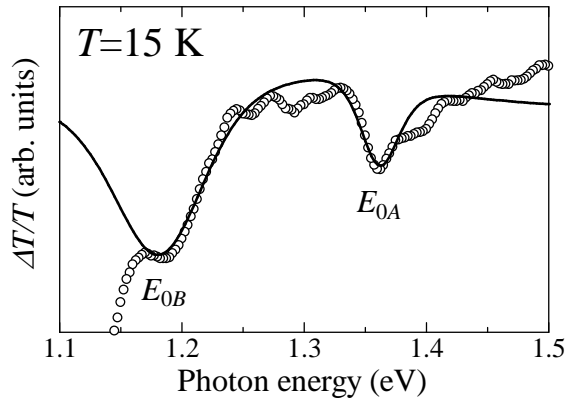



Fig. 5-6 SCP 解析フィッティング結果

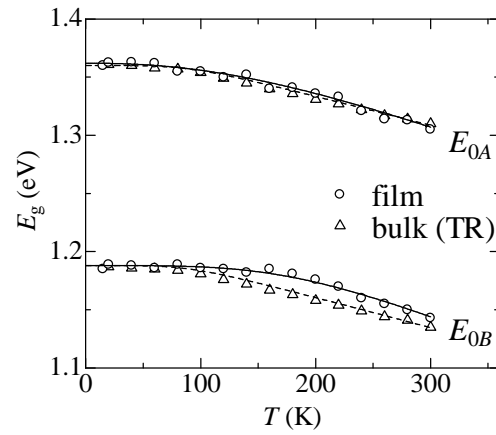



Fig. 5-7 E_{0A}、E_{0B} の温度変化と Pässler の式による理論フィット

Table 5-4 Pässler の式による理論フィッティングパラメータ

CP	E_g (0) (eV)	α_p (10^{-4} eV/K)	Θ_p (K)	p
E_{0A} (film)	1.36	3.8	400	2.35
E_{0B} (film)	1.19	4.0	410	4.0
E_{0A} (bulk)	1.36	2.5	190	4.8
E_{0B} (bulk)	1.19	2.6	190	5.0

5.1.5　SCP 解析パラメータ

SCP 解析に用いたフィッティングパラメータを Table 5-6, 5-7 に示す。

Table 5-5 E_{0B} のパラメータ　(film)

T (K)	E_{0B} (eV)	A (10^{-10})	Γ(eV)	ϕ (deg)
15	1.185	0.042	0.080	10
20	1.189	0.039	0.080	10
40	1.188	0.033	0.073	10
60	1.186	0.024	0.065	10
80	1.189	0.019	0.060	10
100	1.186	0.020	0.063	10
120	1.185	0.0085	0.044	0
140	1.182	0.0082	0.045	350
160	1.185	0.0064	0.045	350
180	1.181	0.0035	0.040	340
200	1.176	0.0058	0.043	310
220	1.170	0.0018	0.038	310
240	1.160	0.0036	0.050	270
260	1.155	0.0040	0.040	250
280	1.150	0.0060	0.050	260
300	1.143	0.0029	0.042	255

Table 5-6 E_{0A} のパラメータ　(film)

T (K)	E_{0A} (eV)	A (10^{-12})	Γ (eV)	ϕ(deg)
15	1.360	0.35	0.033	350
20	1.363	0.36	0.032	350
40	1.363	0.40	0.033	350
60	1.362	0.42	0.033	350
80	1.355	0.40	0.030	350
100	1.355	0.43	0.029	355
120	1.350	0.45	0.032	330
140	1.352	0.43	0.036	355
160	1.340	0.28	0.035	320
180	1.341	0.32	0.036	330
200	1.336	0.67	0.050	350
220	1.333	0.40	0.060	340
240	1.321	0.80	0.070	350
260	1.314	0.43	0.054	330
280	1.313	0.35	0.050	330
300	1.305	0.33	0.050	0

5.2　測定試料Ⅱ

5.2.1　測定試料

Ag、Ga、Te の元素をそれぞれ別々に蒸着し、3 層の薄膜を作製した後、400°C でアニールを行って製膜した試料を用いて、光吸収測定、光変調光吸収測定を行い、光学的評価を行った。測定試料の詳細を Table 5-8 に示す。

Table 5-7 作製条件Ⅱ

作製基板	ガラス基板（7059）
ソース	Ag、Ga、Te
アニール温度	400°C
アニール時間	30 min
膜厚	1.2 μm

5.2.2　光吸収測定

5.1.2 節同様、透過率の測定から式（2-34）より光吸収係数を求めた。反射率 R は R= 0.18 とした。また試料の厚さはレーザー顕微鏡観察による膜厚測定の結果 d ~1.2 μm とした。

Fig. 5-8 にα^2のプロットを示す。プロットした結果、低エネルギー側、高エネルギー側の 2 箇所で直線が引けることがわかり、それぞれの直線から 2 つのバンドギャップエネルギーE_{0B}、E_{0A} を得ることができた。ここで、試料Ⅰの測定結果同様、低エネルギー側は透明領域なので吸収係数αは極めて小さな値を取るはずであるが、測定結果では高い吸収係数を維持している。この原因は透明領域において、不透明な部分が存在していることを示している。そこで今回は、α^2=1.4×10^8(cm^{-1})をバックグラウンドとして、赤破線と直線の交点からバンドギャップエネルギーを得ることとした。2 つのバンドギャップエネルギーE_{0B}､E_{0A} はそれぞれ E_{0B}~1.322 eV (16 K)､~1.293 eV（200 K）、~1.257 eV (300 K)、E_{0A}~1.400 eV (16 K)、~1.371 eV (200 K)、~1.327 eV (300 K)

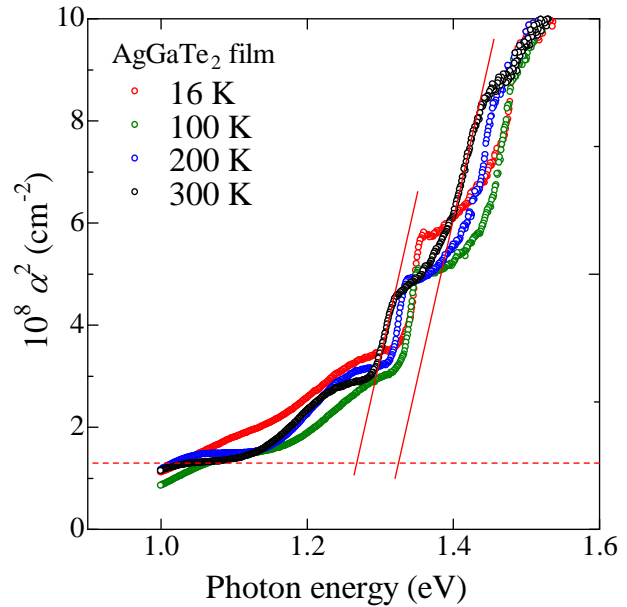



Fig. 5-8 光吸収測定結果

であった。このことから、温度が 16 K から 300 K に上昇すると、E_g は低エネルギー側へシフトすることがわかる。

Fig. 5-9 に E_{0B}、E_{0A} を温度 T に対してプロットした図を示す。また、比較のために bulk での光吸収測定の結果を同図に示す。このデータは以前われわれの研究室で得られた実験データを用いている。bulk の結果と比較した結果、bulk に比べて~20meV 高エネルギー側に現れていることがわかる。また、bulk に比べ変化量も小さいことが確認できる。測定試料 I 同様、$AgInSe_2$ や $AgGaSe_2$ などで観測される E_g の異常な温度特性は観測されなかった [2), 3)]。また、E_{0A} と E_{0B} において 77 meV（15 K）の差があることがわかり、これらは結晶場分裂エネルギーとスピン軌道相互作用によって分裂した価電子帯からの遷移だと考えられる。図中の実線は Pässlar の式によって説明される。理論フィットに用いたパラメータを Table 5-8 に示す。

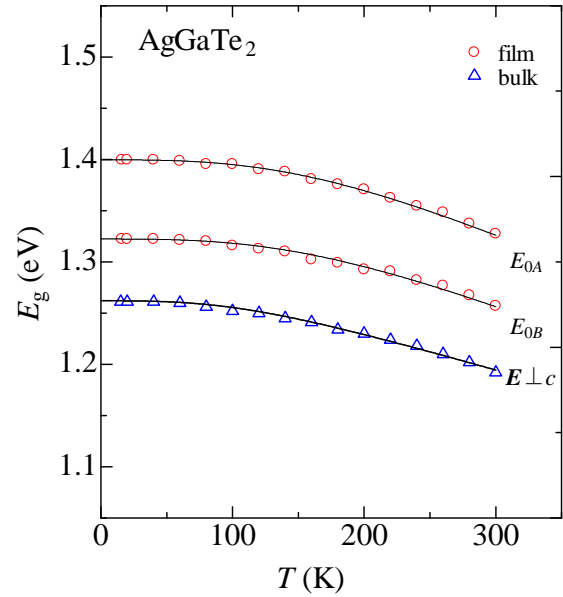



Fig. 5-9 温度依存特性

Table 5-8 Pässler の式による理論フィッティングパラメータ

CP	E_g (0) (eV)	α_p (10^{-4} eV/K)	Θ_p (K)	p
E_{0B}	1.32	5.2	400	3.0
E_{0A}	1.40	5.8	400	3.0
$E \perp c$	1.26	3.8	260	3.0

5.2.3　光変調光吸収測定

Fig. 5-10 に光変調光吸収測定結果を示す。測定は、室温(300 K)、低温（77 K）の 2 つの温度で行った。T = 300 K において~1.30 eV、1.42 eV、T=77 K において~1.34 eV、~1.46 eV でピークが観測された。これらは光吸収測定のときに観測された E_{0B}、E_{0A} に相当ピークであると考えられる。また、観測されたピークは温度が 77 K から 300 K に上昇すると、低エネルギー側へとシフトしていることがわかる。このシフトをより明確にするために SCP モデルによる解析を行った。解析には式（2-67）を用い離散励起子モデル（n=2）を考慮しフィッティングを行った。解析結果の例として 300 K のフィッティング結果を示す。実験結果と、解析結果のピークの位置が良く一致していることがわかる。解析結果から、バンドギャップネルギーは T=300 K において、E_{0B}~1.30 eV、E_{0A}~1.42 eV、T = 77 K において、E_{0B}~1.34 eV、E_{0A}~1.46 eV となった。この結果から両者のエネルギー差 ΔE_{BA} ~ −120 meV（300 K）であることがわかる。解析に用いたフィッティングパラメータは次節に示す。

Fig. 5-10 光変調光吸収測定結果

Fig. 5-11 フィッティング結果

Fig. 5-12 に温度に対してプロットしたグラフを示す。比較のために光吸収測定の結果および bulk の TR 測定の結果を同図にプロットした [1]。光変調光吸収測定の結果は光吸収測定のそれより高エネルギー側に現れていることがわかる。また、E_{0B} と E_{0A} のエネルギー

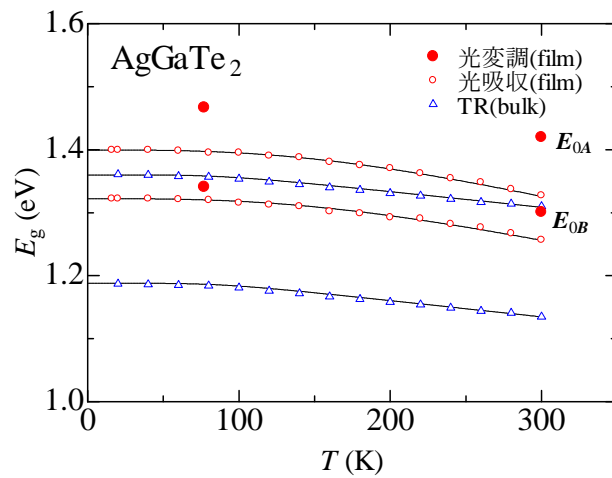



Fig. 5-12 温度依存特性

差は光吸収測定結果に比べ大きく、bulk の TR 測定の結果に比べ小さな値であることがわかった。図中の実線及び破線は Pässlar の式によって説明される。理論フィットに用いたパラメータを Table 5-9 に示す。

5.2.4 SCP 解析パラメータ

SCP 解析に用いたフィッティングパラメータを Table 5-10~11 に示す。

Table 5-10 E_{0B} のパラメータ

T (K)	E_{0B} (eV)	A (10^{-13})	Γ (eV)	ϕ (deg)
77	1.341	1.8	0.0175	188
300	1.301	8.8	0.025	183

Table 5-11 E_{0A} のパラメータ

T (K)	E_{0A} (eV)	A (10^{-13})	Γ (eV)	ϕ (deg)
77	1.467	0.35	0.018	180
300	1.420	2.0	0.045	230

5.2.5　第一原理バンド計算

第一原理を用いて、$AgGaTe_2$ のエネルギーバンド図を計算した。$AgGaTe_2$ のエネルギーバンド図および、Γ 点の分裂した荷電子帯の拡大図を Fig. 13 に示す。第一原理バンド計算では、バンドギャップエネルギーが過小評価されてしまうことから、伝導帯を 1.2 eV 高エネルギー側にシフトしている。このバンド図から、Γ 点における、E_{0A} と E_{0B} のエネルギー差 $\Delta E_{BA} = E_{0B} - E_{0A}$ を求めたところ、ΔE_{BA}~−120 meV となった。これを測定データと比較したものを Table 5-12 に示す。試料Ⅱの光変調光吸収測定の測定結果は ΔE_{BA}~−120 meV となっており、バンド計算から求めた値と一致した。このことから、観測した 2 つのピークは分裂した価電子帯に起因するピークであると考えられる。

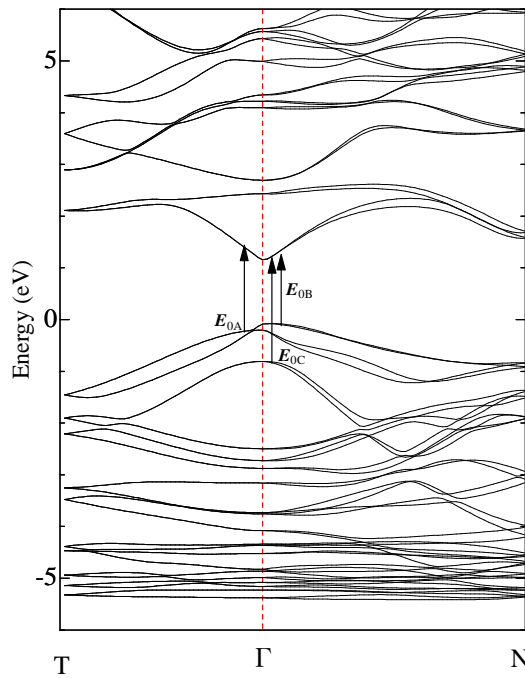



Fig. 5-13 $AgGaTe_2$ のエネルギーバンド図

Fig. 5-14 Γ 点の拡大図

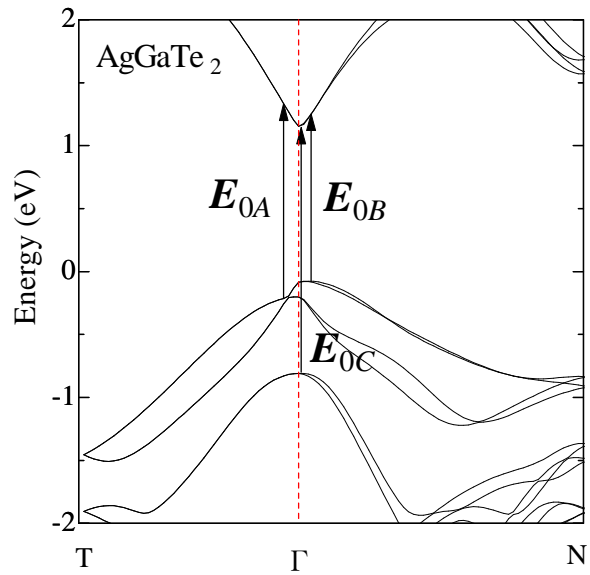



Table 5-12 ΔE_{BA} の比較

	E_{0B} (eV)	E_{0A} (eV)	ΔE_{BA} (meV)	温度 (K)
バンド計算	(1.28)	(1.40)	−120	
光吸収(film)	1.32	1.40	−80	16
光変調(film)	1.30	1.42	−120	77
TR(bulk)	1.31	1.14	−170	15

参考文献

1) S. Arai, S. Ozaki, and S. Adachi, Appl. Opt **49**, 829 (2010).

2) S. Ozaki, M. Sasaki, and S. Adachi, Phys. Stat. Sol. (a) **203**, 2648 (2006).

3) S. Ozaki and S. Adachi, J. Appl. Phys. **100**, 113526 (2006).

4) R. Kumar and R. K. Bedi, J. Mater. Sci. **40**, 455 (2005).

5) A. El-Korashy, M. A. Abdel-Rahim, and H. El-Zahed, Thin Solid Films **338**, 207 (1999).

第 6 章　結論

本研究ではⅠ-Ⅲ-Ⅵ化合物半導体の $AgGaTe_2$ 薄膜を作製し、光学的評価を行うことを目的とした。光学特性の評価には、分光エリプソメトリー（SE）測定、光吸収測定、光変調光吸収測定を用いた。

第 2 章では各測定の原理および実験装置について、第 3 章では本研究の試料作製方法である真空蒸着法について述べた。

第 4 章では、$AgGaTe_2$ 薄膜の作製および構造解析について述べた。製膜は真空蒸着法を用い、ソースとして $AgGaTe_2$ 粉末を用いる方法と、Ag、Ga、Te を用いる方法の 2 通りの作製を行った。薄膜の構造解析は XRD 測定、ラマン分光測定、EPMA 測定、レーザー顕微鏡による表面観察により行った。後者の作製方法では、アニール温度を変化させて製膜を行い、XRD 測定、ラマン分光測定、EPMA 測定の結果より、製膜に適切なアニール温度は 400°C～500°C であることがわかった。600°C でアニールした試料では結晶性の劣化が見られた。

第 5 章では 2 つの作製方法で作製した試料を用いて光学測定を行った。光吸収測定の結果では、2 段階の吸収が確認できた。光変調光吸収測定の結果、各試料にて E_{0A}、E_{0B} の 2 つのピークを観測した。これらは、スピン起動相互作用、結晶場分裂エネルギーにより分裂した価電子帯に起因するものと考えられる。温度が上昇するにつれて低エネルギー側へシフトしていることがわかった。第一原理を用いてバンド計算を行い、その結果から ΔE_{BA} を求めると、ΔE_{BA}~－120 meV となり、試料Ⅱの光変調光吸収測定の結果と一致した。

Appendix

A.1　結晶成長

A.1.1　結晶成長法

結晶はいろいろな方法で成長させることができる。中でも融液成長、気相成長、溶液成長などが主なものであり、それぞれ輸送過程や界面の性質に特徴がある。融液からの結晶成長には、分解融液しない液相からの育成を示すもので、単一成分や状態図上で単一の融点をもつ液相から大型結晶を育成する代表的な育成ルートである。工業的なシリコン単結晶の引き上げ成長などもこれにあたる。この方法には、チョクラルスキー法（溶液引き上げ法)、ブリッジマンーストックバーガー（Bridgman-Stockbarger）法、ゾーンメルト（帯溶液）移動法などが主である [1)]。

三元化合物の結晶成長とはいってもその作製方法は特別なものではなく、Ⅲ−Ⅴ族化合物やⅡ−Ⅵ族化合物の作製に用いられている従来の方法がそのまま利用されており、

（1）融液からの固化による方法（自然冷却法、ブリッジマン法、チョクラルスキー法）

（2）溶液から析出させる方法（溶液成長法、ヒーター移動法（THM））

（3）気相による方法（ヨウ素による化学輸送法）

に分類することができる。また、(2）および（3）の応用としての液相エピタキシャル法および気相エピタキシャル法はこれらの化合物の薄膜の成長法として近年急速に多用されるようになっている [2)]。

A.1.2　垂直ブリッジマン炉による結晶成長

本研究では温度勾配のついた炉の中で、アンプル内で溶解した融液を徐々に下げることで育成する垂直ブリッジマン法での結晶成長を行った。

今回、結晶成長に用いた垂直ブリッジマン炉（電気炉）は、アルミナの炉心管を熱源として、その周りにカンタル線を巻いた電気炉である。この電気炉は、両端の温度が中央部に対して極端に下がらないように、炉心管にカンタル線を巻く祭に、両端の部分が中央に比べて密になるようにしてある。なお、このときに疎の部分と密の部分との巻き方の差が極端にならないようにした。さらにこの炉は対流によって上部の温度が高くならないように、下部の方が密になるようにカンタル線を巻いてある。こうして巻いた炉心管の周りに、温度制御用の熱電対を石英管に入れて取り付け、保温性を高めるためにアルミナセメントを塗った。この周りをグラスウールで埋め、さらにこの周りを金属板でカバーしてある。温度制御には、温度コントローラを用いている。カンタル線の巻き方により設けた温度勾配により、アンプル内の融液に対流が起こり、攪拌が起こってよく混ざり合うようにしてある。電気炉の概略図と炉内の温度勾配を Fig. A-1 に示す。

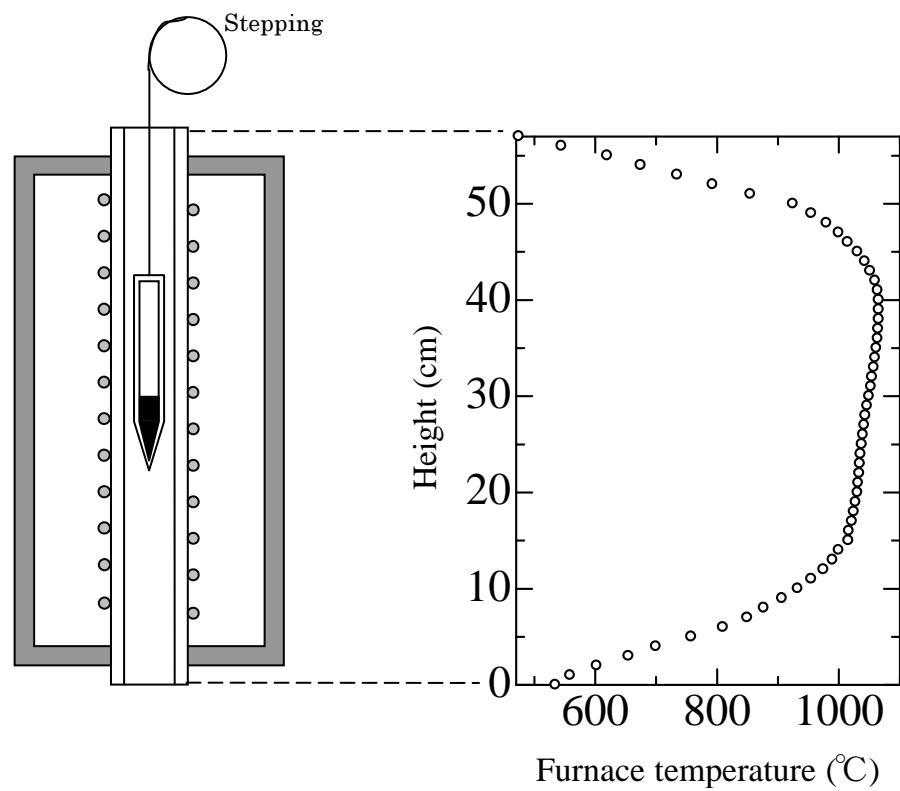



Fig. A-1　垂直ブリッジマン炉の概略図及び温度勾配

A.2　試料の作製

A.2.1　石英管の処理法およびアンプルの作製手順

石英管の処理法は以下の通りである

1. 内径約 5.5 mm、肉厚約 1.0 mm の石英管の先端を円錐状にガスバーナーで加工。
2. 加工した石英管をトリクロロエチレン、アセトン、メタノール、脱イオン水、メタノールの順番でおのおの 15 分間超音波脱脂洗浄。
3. 王水（塩酸：硝酸＝3：1）で洗浄 [3)]。5. フッ硝酸（フッ酸：硝酸＝1：9）エッチング。
6. 純水リンス。
7. メタノール脱水。
8. 空焼き。
9. 石英管と試料との反応を防ぐために石英管内にカーボンコートを施す。
10. カーボンコートを施した後、未反応物質を除去するため、トリクロロエチレン、アセトン、メタノールによる超音波洗浄を行う。カーボンコートの手順については 6.2.2 にて説明。
11. 超音波洗浄後、脱イオン水で洗い、十分乾燥。
12. ディフュージョンポンプ(DP)で真空引きをしながらガスバーナーでアニール。
13. 化学量論的に秤量した試料を有機溶媒にて洗浄し、エッチング（Ga…塩酸：エタノール=1：10　30 秒間、Ag, Te はそのまま使用）した後に石英管内に入れ、~10^{-6} Torr で真空封入。

A.2.2　カーボンコートの手順

・三方コックを用いて一方をアンプル用の石英管に、一方をロータリーポンプに、もう一方をアセトンに入れた容器につないだ。

・1000°C に設定した電気炉に石英アンプルを設置した。

・三方コックをポンプと石英アンプルがつながるようにして、石英管内を真空引きした。

・石英管内が真空に引けたら、アセトンの容器と石英管がつながるようにして三方コックをひねり、気化したアセトンを石英管内に飛ばした。

・アセトンの揮発性により電気炉の熱で分解させることで、カーボンのみをコーティングさせた。

・中が透けて見えなくなる程度まで（特に試料を入れる先端部）石英アンプルをむらなくカーボンコートした。

A.2.3　結晶成長の手順

A.2.1 のような手順にて用意したアンプルを電気炉内に吊るし、1 時間 50°C のペースで温度を上昇させる。それぞれの元素の融点では十分に溶解させるために、その温度を 12 時間以上保持させた。最高温度においても十分に攪拌させるために 24 時間この温度を保持した。その後、1 時間 4°C のペースで徐冷を行った。Fig. A-2 に $AgGaTe_2$ の結晶成長の温度設定を示す。なお、各元素の融点は、Ag：962°C、Ga：30°C、Te：450°C である。

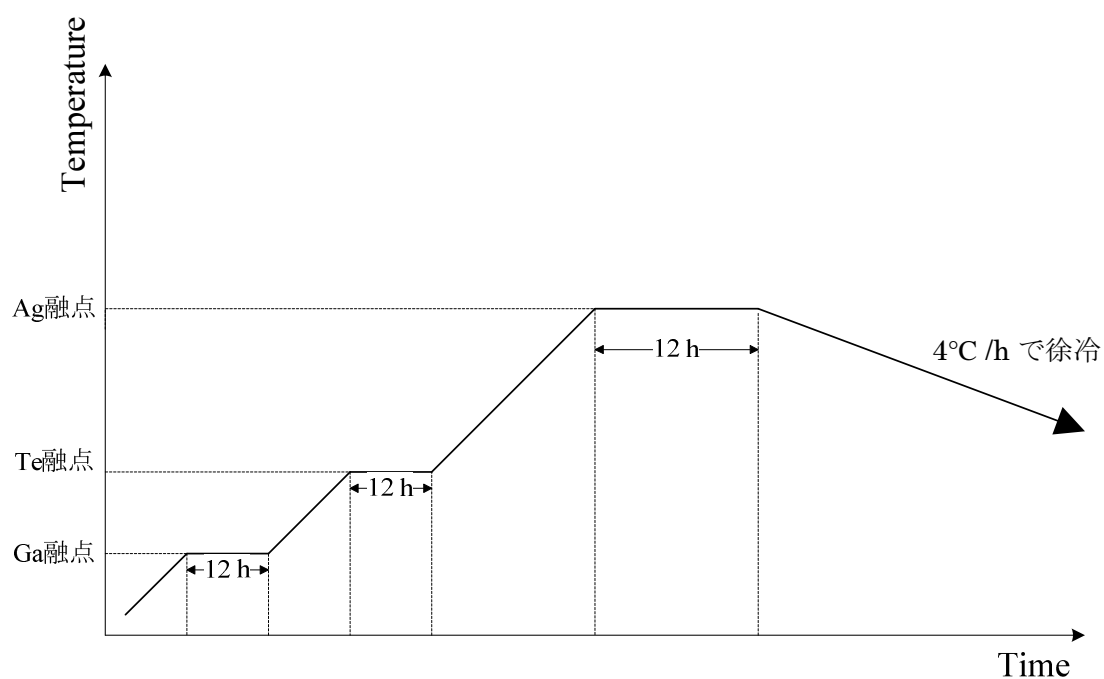



Fig. A-2 結晶成長の温度設定

A.3　XRD によるバルク結晶の評価

垂直ブリッジマン法により、$AgGaTe_2$ バルク結晶を得ることができた。その結晶を粉末にし、XRD 測定を行った。その結果と PDF データを並べて Fig. A-3 に示す。X 線回折ピークの比較により、作製した結晶は Ag:Ga:Te=1:1:2 であり、カルコパイライト構造であることを確認した。また、X 線ピークと PDF データによる Ag_2Te や Ga_2Te_3 のピークの比較から、これらの二元化合物材料の混在が無い事を確認した。また、Fig. A-4 には、試料の回折線に見られるピークに面方位を示した。この結晶を粉末にしたものをソースとして蒸着を行った。

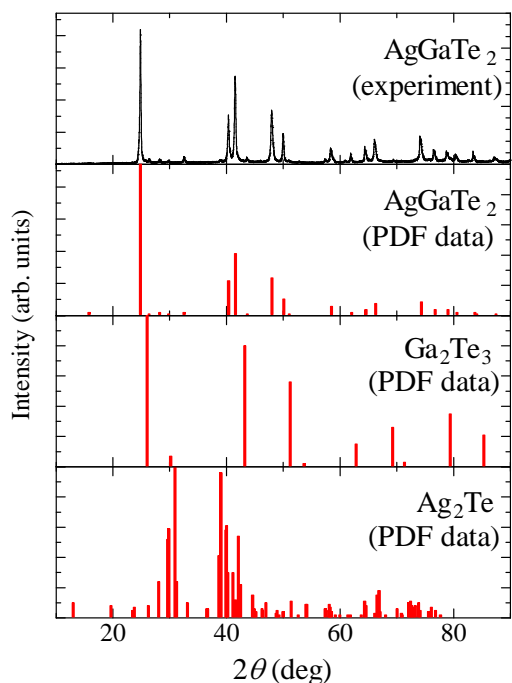



Fig. A-3　$AgGaTe_2$ の X 線回折と PDF データの比較

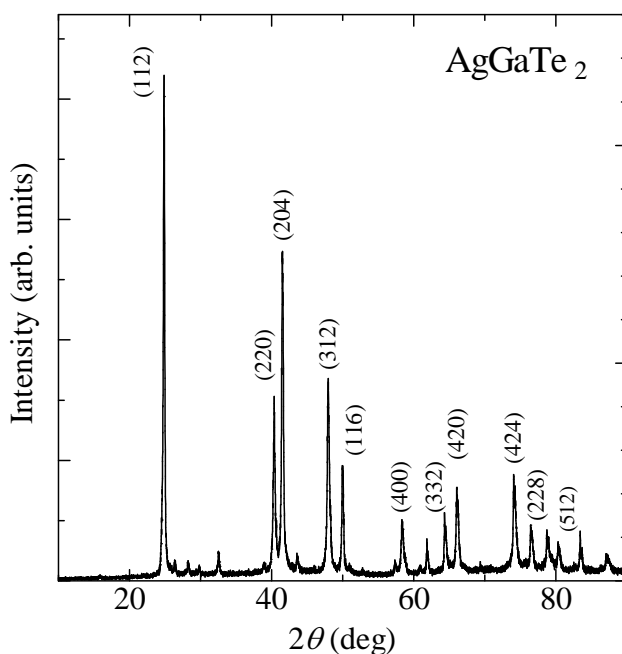



Fig. A-4　$AgGaTe_2$ の回折ピークと面方位

参考文献

1) 宮澤信太郎，メルト成長のダイナミクス，共立出版 (2002).
2) 山本信行，新しい機能性半導体材料をめざして，アイシーピー (1989).
3) 三宅秀人：博士論文，Ⅰ-Ⅲ-VI_2（Ⅰ=Cu; Ⅲ=Al, Ga, In; Ⅵ=S, Se）族カルコパイライト型半導体の結晶成長の研究 (1994).

謝辞

本研究は、多くの方々のご支援のもと行うことができたことをここに記して、心から深く感謝を致します。

尾崎俊二准教授には、本研究を進めるにあたり常日頃から懇切丁寧にご指導、ご教授をして頂きましたことを深く感謝いたします。

伊藤和男准教授には、修士学位論文の主査をしていただき、深く感謝いたします。

宮崎卓幸准教授には、数々の有益な助言を頂き、また修士学位論文の副査をしていただいたことを深く感謝いたします。

安達定雄教授には、研究に対する数々の教え、研究に取り組む姿勢など多くの面でご教授を頂きましたことを深く感謝いたします。

中村俊博助教授には、研究に対する知識を丁寧にご指導頂いたことを深く感謝いたします。

野口克也技術教員、尾池弘美技術教員には実験装置の整備、また装置の使い方、実験方法等を分かりやすく教えていただきましたことを深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたりさまざまなご指導、ご相談に乗って頂いた小板橋敬佑先輩、新嶋勇人先輩、堀健人先輩には深く感謝いたします。

最後に、尾崎研の皆様には、いつも温かく見守っていただき深く感謝いたします。